

分子軌道法による有機イオンの構造と結合開裂に関する研究：方法論を中心として

著者	市川 紘
雑誌名	星薬科大学紀要
号	24
ページ	1-40
発行年	1982
URL	http://id.nii.ac.jp/1240/00000044/

分子軌道法による有機イオンの構造と結合開裂に関する研究

——方法論を中心として——

市 川 紘

星薬科大学

An MO Theoretical Study on the Structures and Fragmentations
of Organic Ions. An Introduction to the Quantum
Mechanical Methodology.

HIROSHI ICHIKAWA

Hoshi College of Pharmacy

As a theoretical tool for the interpretation of behavior of organic systems, some basic concepts of quantum mechanics, ab initio and semiempirical molecular orbital theories are introduced and discussed on their characteristics. Energy partitioning of the Hartree-Fock energy has been introduced and applied to the interpretation of the simple organic ions. Focusing on the distribution of the unpaired electron in the course of fragmentation, the fragmentations are classified into mechanistically different two groups, Type I and Type II. Bell-Evans-Polanyi principle is shown to hold in the fragmentation of ions. Finally geometry-optimized structures of some ionized hydrocarbons are calculated to show the large difference between neutral and ionic states.

1. はじめに

質量分析計 (Mass Spectrometer: MS) という一分析装置がある。この原理は Wien が 1898 年に陽イオンのビームが電場または磁場により偏向することを発見したことに逆のぼる。装置としての最初のもは Thomson がネオン原子の 2 つの同位体の確認に用いた磁場偏向装置である (1912 年)。その後、つぎに述べるような特長よりこの装置の幅広い応用性が認められ、たえず改良が加えられ今日の形になった¹⁻²⁾。

質量分析法はつぎの大きな特長を有する。1 つは物質の検出感度が他の分析装置に比較して桁は

ずれに高く、現在では femtogram すなわち 10^{-15} g の感度を有する、つぎに正確な (小数点以下 3~4 桁) 質量測定ができ、その精密分子量より化合物の化学組成式を知ることができる。またスペクトルの解析より化合物の構造情報を得ることができ、検体の構造の推定または決定が可能である。これらの特長は広汎な分野に亘って応用されつつあり、特に公害関係、生化学、医学の分野での応用が目覚しい。それらの応用例は文献³⁾を参照されたい。

質量分析の基本動作は、化合物をイオン化、加速、つぎに磁場又は四重極電場を通し、イオンを

表 1. 有機分子の主なイオン化法

電子衝撃イオン化	Electron Ionization: EI	加速された電子を試料分子にあて、電子と分子のクーロン相互作用により、電子の運動エネルギーの一部または全部を分子に与えてイオン化する。
化学イオン化	Chemical Ionization: CI	反応イオンと分子とをプロトン交換反応させ分子にプロトンを付加させイオン化する。
電界脱離	Field Desorption: FD	エミッターに塗った試料に高電場をかけ気相中にイオンを生成する。
高速原子衝撃	Fast Atom Bombardment: FAB	高速に加速した原子を試料分子に衝突させ、原子の運動エネルギーを分子に与えイオン化する。
二次イオン質量分析	Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS	イオンビームを試料分子に照射し、2次イオンを生成させる。

質量分離することである。この方法にはつぎの欠点があった。すなわち気化しにくい化合物の測定が困難であることと、イオン化（通常電子ビームをあてる）のとき生成したイオン（分子イオン: molecular ion）が分解しやすい化合物もあり、分子量の測定が困難になる場合もある。質量分析の有機化合物への応用には約40年の歴史がある。この間イオン化の方法が種々改良され、現在では、分子量数千の蛋白質の測定も珍しくなくなっている。主なイオン化法を表1に示す。

最も古くから用いられているイオン化法は電子衝撃 (EI) 法である。この方法または、電界脱離 (FD) 法でイオン化された分子は奇数個の電子を持ついわゆる cation radical である。それに対し化学イオン化 (CI)、高速電子衝撃 (FAB)、および二次イオン質量分析 (SIMS) 法では分子にプロトン又はナトリウムなどの金属イオンが付着した形でイオンが生成され、電子の数は偶数である。EI 法を除く他の方法は比較的最近になって開発された方法であるため、それらの方法でのデータの集積はまだ少ないが、EI 法については歴大な集積がある。

有機化合物を測定するとイオン化された分子のいくらかは結合開裂を起し、分解した fragment として観測される。イオン化された分子の結合開裂にはある規則性が存在することが多くの化合物の測定より分った。この規則を集大成したものは

フラグメンテーション 則 (fragmentation rule) と呼ばれ、未知化合物の構造解析に利用されている。この規則は molecular ion の開裂反応の主経路を説明するのみでなく、光化学反応あるいは熱化学反応との類似も指摘されている⁴⁾。EI 法による分子イオンは分子の cation radical という特殊な電子状態にあり、その fragmentation はそのような状態における分子の化学反応と見なすことができる。したがってその基礎的研究は単にマスペクトルの理論のみならず有機化学の反応論にも寄与するものと思われる。

自然現象は一般に複雑であるがそれは単純な現象の組合せから成っている。また自然の基本的法則は単純化された系での理論と実験から生れる。これは普遍的と思われる。したがって化合物の物性や化学反応の本質的な解明は単純化された系で行うのが最も良いと思われる。溶液状態での研究は溶媒と相互作用している状態をみているのであり、個々の化合物についてではない。良い例がある。Aniline の protonation 位置は NH_2 基であり、そこが最も塩基性の高い部位であると信じられている。しかし、最も塩基性の高い部位は、benzene 核のparaの位置であり、気相状態では para-protonation が行われる⁵⁾。このように気相と液相では化合物は異った性質を有し気相における化学反応の研究はより本質的である。

質量分析計は気相化学反応研究の恰好な場を与

えている。質量分析器内は真空近くに保たれているため、イオン化により生成した分子イオンおよび fragment ion は比較的長寿命であり、またイオンは分子に比べて非常に反応性に富み、そこに化学反応の prototype をみることができる。筆者の研究は、質量分析法を通して得られた気相イオン化学反応を理論的に解明し、結合、その開裂、また2分子反応等の本質的理解を得ようとするものである。

量子力学は原子以上の系に対しては最も基本的理論である。したがって反応研究の理論的方法は量子力学によらなくてはならない。量子力学は後に述べるようにその形成から約70年の歳月を経ているが、その計算の困難さのため長い間化学の分野まで浸食しなかった。しかし電子計算機の発明はその様相を一変し、特に有機化合物への応用は、電子計算機の発達に完全に依存している。1970年から現在に至る電子計算機の発達は目覚ましい。その結果1960年代においては最も単純な有機化合物である methane ですら終日を要した量子力学計算は、現在の大型汎用コンピュータ（例えば M-280H）では約0.2秒であり、数秒を費せば、測定誤差内で完全に測定と一致する結合距離や結合角を算出する。後に述べるように分子の量子力学計算には種々の精度のレベルがある。現在のコンピュータで計算できる分子の大きさは、精度の高い方法で C_{20} 程度、また比較的粗い方法では C_{100} 程度は可能である。計算可能な分子の大きさは10年後には現在の5~10倍の大きさと予想される。これは有機化学研究対象となる化合物の大部分、また生化学の主要化合物のかかなりの割合を含むと考えられる。そのとき、物理学から生化学まで同一理論による説明ができ、同一理論による自然現象の説明という科学者の夢に大きく近づくことになる。

量子力学の考え方とその手法は今後増々有機化学、生物化学の分野においても必要とされると思

われる。そのためにも本総説では量子力学計算の基礎的考え方から最近の手法までを簡潔にかつ具体的に記述する。膨大な量子力学の教科書を読破することは、特に化学者にとって困難なことである。それは教科書が汎用性を目的に書かれているからであり、化学に必要なエネルギー項のみに的を絞れば、比較的理解しやすいものである。第3章では近似法と近似法に由来する各種分子軌道および物理量の計算方法の例を解説する。第4章では筆者の研究の一部を紹介する。

2. 量子力学的基礎

2.1. 化学への量子力学の適用

量子力学の創設は一見異なる2つの方法で行われた。1つは Heisenberg の行列力学であり、他は Schrödinger の波動力学である、後にこれらの理論は同じ内容を異なる数学形式で表わしたのにはかならないことが Schrödinger によって証明され(1926年)、両者は完全に統一され一つの量子力学となった。この時点において原理的には原子以上の大きさの系の問題は、対象としている系の Schrödinger 方程式を解くことによってすべて解決されているはずである。しかし数学的または計算上の困難さのためこれを達成することは水素分子イオンのような3体問題*以上の多体問題の解析的計算は不可能であり、近似法に頼らなくてはならない。幸いなことに、困難を伴うが近似法により実用上問題ない程の正しい値を得ることが可能である。

量子化学は化学的問題を量子力学の対象とした分野であるがそこで用いられている主な近似法は原子価結合 (Valence Bond: VB) 法と分子軌道 (Molecular Orbital: MO) 法である。VB 法は Heitler と London らの H_2 分子の量子力学的研究に導入されその後 Pauling らによって大きな分子に適用されその有効性が示された。それに対し MO 法は二原子分子のスペクトルの研究に始ま

* 相互作用する粒子が3個のみから成る系に関する力学方程式をいう。

り⁶⁾, Hund, Mulliken, Lennard-Jones, Slater らによって発展させられてきた。この方法は大きな分子への適用が単純に行えるため今日の量子化学の主流をなしている。MO 法には後述するように電子間の相互作用を直接に考慮していないという欠点がある。それを補うため精度の高い MO 法では VB の手法を取り入れている。したがって VB 法の重要性は決して消失した訳ではないが、ここでは MO 法を中心に説明する。

MO 法は 1 個の電子のみを含む分子の電子構造を正確に表わすことができるが、多電子分子に関しては近似となる。現在大きな系に用いられている分子軌道法は近似方法により 3 種類に大別できる。一つは系に対する Schrödinger 方程式を、計算過程に現われるすべての積分を省略せずに解く方法で、非経験的 (non-empirical) または *ab initio* 法と呼ばれている。*ab initio* 法にも基底関数 (後述) の選び方による種々の近似法があり、解の精度はそれらの方法に依存する。

半経験的方法 (semiempirical methods) はすべての積分を考慮するのではなく、重要な項のみを取り入れる。さらに原子やある典型的な分子についての実験値、例えばイオン化エネルギー、電子親和力等の値を積分計算の代りにパラメータとして用いる方法であり、これに属する π 電子系

の分子軌道法の代表的なものに P-P-P (Pariser-Parr-Pople) 法があり、全価電子系では後に詳しく述べる CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) 法, INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) 法, MINDO (Modified INDO), そして MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) 法等がある。

MO を求めることは数学的には原子間の相互作用のエネルギー行列に対しその固有値と固有ベクトルを求めることである。第 3 の近似法である経験的方法 (empirical method) はエネルギー行列の元素の値に系をうまく表現するような適当な経験値を用いることである。 π 電子系ではヒュッケル法また全価電子系では、拡張ヒュッケル (extended Hückel) 法は経験的方法に属し、半経験的方法の Schrödinger 方程式の計算の単純化とはその考え方の上で大きく異なる点に注意すべきである。図 1 に各種の分子軌道法を分類し、同一分子に対する計算速度の比較を示した。つぎにこれらの方法の特徴を理解するため必要な量子力学の基礎知識を解説する。

2.2. Schrödinger の方程式

古典力学によると系の全エネルギー (E) は運動エネルギー (kinetic energy: T) と位置エネルギー (potential energy: V) との和で表わす

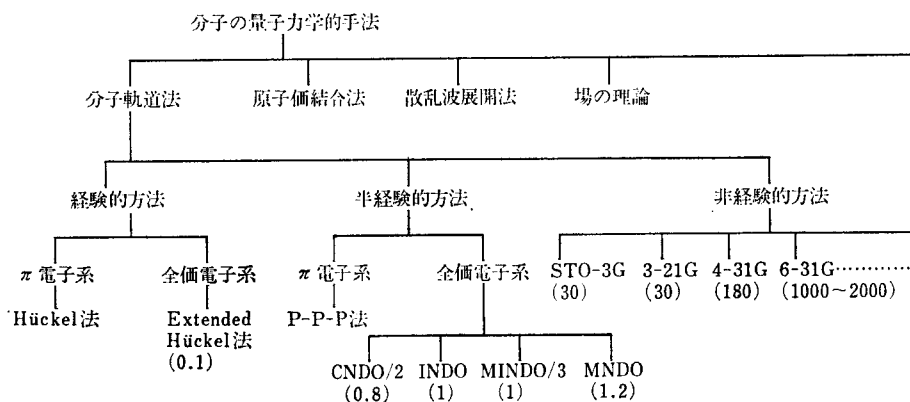


図 1. 分子軌道法の分類と計算に要する時間の割合
() 内の数値は計算時間の目安

ことができる。例えば水素原子の古典力学モデルを考える。水素原子は質量 M の陽子と m の電子から成る。陽子と電子との距離を r とし、陽子と電子はそれぞれ速度 U および u で運動しているものとする。水素原子の古典力学による全エネルギー(E)は

$$E = T + V = \frac{1}{2}MU^2 + \frac{1}{2}mu^2 - \frac{e^2}{r} \quad 2-1$$

で表わされる。第1項は陽子の運動エネルギー、第2項は電子の運動エネルギーを、また第3項は陽子と電子の静電的引力によるポテンシャルエネルギーを表わす。負の符号は引力であることを表わす。核と電子のポテンシャルエネルギーは負であり電子間のそれは正である。一方運動エネルギーは常に0(静止状態)または正である。

Schrödinger は古典力学から量子力学の表現を得るためには T と V をそれぞれ一次演算子*すなわち \mathbf{T} と \mathbf{V} でおきかえ両辺に波動関数 Ψ をつければ良いことを示した。

$$E\Psi = (\mathbf{T} + \mathbf{V})\Psi \quad 2-2$$

2-2 式はいわゆる定常状態(時間的に変化しない系)のSchrödingerの方程式と呼ばれ一般的形式は

$$E\Psi = \mathbf{H}\Psi \quad 2-3$$

である。ここで $\mathbf{H} \equiv (\mathbf{T} + \mathbf{V})$ はハミルトニアンと呼ばれる。2-3式の解 Ψ は系に関する全ての情報を担う。

物理量 T および V から対応する一次演算子を得るためには次のような変換を行う。

1. 座標を表わすパラメータ

$$q \rightarrow \mathbf{q} \quad (\text{変化なし})$$

2. 座標 q に対する運動量

$$p_q \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

$$\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right): \hbar \text{ は Planck の定数}$$

また運動量の2乗に関しては

$$p_q^2 = p_q \cdot p_q \rightarrow -i\hbar p_q \cdot \frac{\partial}{\partial q} \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q^2}$$

ポテンシャルエネルギーは位置のみの関数であるから古典力学と量子力学とは同形式となる。したがって我々が通常遭遇する変換では運動エネルギーの項だけである。一般的手順としては、系の全エネルギーを運動量と座標を用い表わす。これをハミルトン関数という。ハミルトン関数に上記の変換手順を適用し、ハミルトニアン(Hamiltonian)を得る。

例として水素原子のSchrödingerの方程式を求めてみる。全エネルギー(E)は、座標の各成分を用いて

$$E = \frac{1}{2}M(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) + \frac{1}{2}m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) - \frac{e^2}{r} \quad 2-1'$$

$r = \{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2\}^{1/2}$ と表わされるから、ハミルトン関数は

$$E = \frac{1}{2M}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{r} \quad 2-4$$

となる。変換を2-4に適用し、水素原子のSchrödinger方程式は

$$E\psi(I, 1) = \mathbf{H}\psi(I, 1) \quad 2-5$$

$$\mathbf{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_q^2 - \frac{e^2}{r}$$

となる。ここで

* 一次演算子 M とは関数 e, f に対し次の関係を満たすような演算子をいう。

(1) $M(e+f) = Me + Mf$

(2) $M(ce) = cMe$ c は定数

$$V_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2},$$

$$V_e^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

である。 $\Psi(I, 1)$ は陽子 (I) および電子 (1) の各座標に依存する波動関数である。

一般に N 個の核および n 個の電子から成る系のハミルトニアンは水素原子の場合と同じ手順で 2-6 式を得ることができる。

$$\begin{aligned} & \mathbf{H}(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \mathbf{M}_A^{-1} V_A^2 + \sum_{A < B} e^2 z_A z_B r_{AB}^{-1} \\ & - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_p^n V_p^2 - \sum_A^N \sum_p^n e^2 z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1} \quad 2-6 \end{aligned}$$

ここで M_A は核 A の質量, m および e はそれぞれ電子の質量と電荷である。また $z_A e$ は核 A の電荷である。第 1 項は核の運動エネルギー, 第 2 項は核間反撥, 第 3 項は電子の運動エネルギー, 第 4 項は電子と核の引力, そして第 5 項は電子間反撥のエネルギーに由来する。第 2 項と第 5 項に用いられている $\sum_{x < y}$ の総和記号は同じ相互作用の重複を避けるように和をとることを意味する。

この系に対する Schrödinger 方程式はしたがって

$$\begin{aligned} & E\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ &= \mathbf{H}\Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \quad 2-7 \end{aligned}$$

となる。ここで Ψ は系のすべての粒子に対する波動関数である。方程式 2-7 は各粒子が 3 個の直交座標変数で表わされるから, $3N+3n$ 個の変数を持つ偏微分方程式である。

Schrödinger 方程式の解は一般に無限に存在するが, 物理的に適切な波動関数は次の 3 つの条件すなわち 1 価, 連続, および有限でなくてはならない。これらの物理量は空間内の一点においては一つの決まった値をとり, 位置の微小変化に対しては物理量は連続的に変化し, さらに物理量には限りがないという観測による要請からきている。

ギターの弦をはじいたとき, 基本音といくつかの倍音が発生する。ちょうどこれと同じように, Schrödinger 方程式からも離散したいくつかのエネルギー: E_1, E_2, \dots, E_i とそれに対応する波動関数 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_i$ が得られる。この類似性は電子の波動性に由来する。また Schrödinger 方程式は一種の微分方程式であるから, 微分方程式での命名法が用いられる。 E_i および Φ_i は, それぞれ演算子 \mathbf{H} の固有値 (eigenvalue) および固有ベクトル (eigenvector) と呼ぶ。特に 2 個以上の E の値が等しいときそれらのエネルギーおよび対応する状態は縮重あるいは縮退 (degenerate) しているという。

MO 法では Born-Oppenheimer (BO) 近似⁷⁾を適用し, 分子の核と電子の運動を独立して扱う。BO 近似とは核が運動したとき, 電子は常に核の位置に対し最も適切な分布をすると仮定することである。電子の質量は核のその数千から数万分の 1 であるため電子はそれだけ速く運動すると考えるのは妥当な仮定といえる。BO 近似に従えば, 全ハミルトニアン $\mathbf{H}^{\text{total}}$ の核の運動エネルギーと, 核間反撥ポテンシャルを他の項から分離できる。そして電子に関しては, 固定された位置の核のポテンシャルの中での電子の運動を考えるのみで良い。これは電子ハミルトニアン \mathbf{H}^{el} と呼びつぎの内容となる。

$$\mathbf{H}^{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_p^n V_p^2 - \sum_A^N \sum_p^n e^2 z_A r_{Ap}^{-1} + \sum_{p < q} e^2 r_{pq}^{-1} \quad 2-8$$

そして電子に関する Schrödinger 方程式,

$$\epsilon\Psi(1, 2, \dots, n) = \mathbf{H}^{\text{el}}\Psi^{\text{el}}(1, 2, \dots, n) \quad 2-9$$

を解き, 全エネルギー (E) は次式で得る。

$$E = \epsilon + \sum_{A < B} e^2 z_A z_B r_{AB}^{-1} \quad 2-10$$

ここで ϵ は 2-9 の解で電子エネルギー (electronic energy) と呼ばれる。第 2 項は核間の反撥エネルギーである。なお核は固定していると仮定しているから核の運動エネルギーは考慮していない。

分子軌道法は電子の波動関数のみを扱うため今後波動関数およびハミルトニアンはすべて電子に

関するもののみであることを強調しておく。

単位は選び方によって計算は繁雑にも非常に簡単化もされる。ここで分子軌道法で用いられる単位系を紹介しておく。これらは長さ、電荷、エネルギーおよび質量の単位であるがすべて atomic unit (a.u.) と呼ぶ。

長さの a.u. (a_0)

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529167 \text{ \AA} \quad 2-11$$

a_0 はボーア半径とも呼ばれ、水素原子の 1s 軌道の平均軌道半径に一致する。

電荷 e

$$e = 4.80298 \times 10^{-10} \text{ esu} \quad 2-12$$

エネルギー ϵ_0

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{e^2}{a_0} = 4.35942 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27.2 \text{ eV} \\ &= 627.5 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad 2-13$$

これは特に Hartree と呼ばれ、水素原子の電子のイオン化エネルギーの 2 倍に等しい。

質量 m

$$m = 9.0191 \times 10^{-28} \text{ g} \quad 2-14$$

これらの単位を使うことによって 2-8 のハミルトニアンは

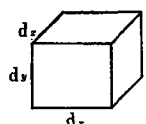
$$\mathbf{H} = -\sum_p \frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \sum_p \frac{Z_A}{r_{Ap}} + \sum_{p < q} \frac{1}{r_{pq}} \quad 2-15$$

のように単純化できる。

2.3. 波動関数の意味と演算子の性質

ここで MO を有機化学等に適用するため必要な波動関数と演算子の性質について触れておく。ハミルトニアンは一次演算子であるため、Schrödinger の方程式を解いて得られた波動関数 ψ_i (添字 i は ψ_1, ψ_2, \dots の一つを示す) については、その定数倍、 $c\psi_i$ も同じ Schrödinger 方程式を満たす。したがって他の波動関数との比較のためにはそのスケールを統一する必要がある。波動関数の 2 乗は Born の解釈にしたがい確率関数と見な

される。したがって $\psi^2 d\tau$ は



$$\psi^2 dx dy dz \equiv \psi^2 d\tau$$

$dx dy dz (\equiv d\tau)$ から成る体積素片の中に電子が存在する確率である。1 電子波動関数では、全空間のどこかに必ず電子が存在するから

$$\int \psi_i(1)^2 d\tau_1 = 1 \quad 2-16$$

でなくてはならず、このように波動関数のスケールを調節する。この操作を規格化 (normalization) という。同様に多電子波動関数の規格化の条件は

$$\int \dots \int \psi_i(1, 2, \dots, n)^2 d\tau_1 \cdot d\tau_2 \dots = 1 \quad 2-17$$

となる。ここで $d\tau_1, d\tau_2, \dots$ はそれぞれ電子 1, 2, \dots についての体積素片である。2-17 式は電子 1, 2, \dots, n のすべてが全空間に存在する確率が 1 であることを意味する。 $\int \dots$ および $d\tau_1 \cdot d\tau_2 \dots$ は表記上繁雑であるからそれぞれ \int と $d\tau$ とで書き表わし、考えている系のすべての電子に関するものとする。(以後波動関数は特にことわらない限り規格化されているものとする。)

2 つの波動関数 ψ_i と ψ_j とが

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0 \quad 2-18$$

を満たすとき ψ_i と ψ_j とは直交 (orthogonal) であるという。規格化条件と組合せ

$$\int \psi_i \psi_j = \delta_{ij} \quad \left(\begin{array}{ll} = 1 & i=j \\ = 0 & i \neq j \end{array} \right) \quad 2-19$$

のように表わすこともある。ここで δ_{ij} は Kronecker のデルタと呼ばれる。2-19 を満たす 2 つの波動関数は、規格直交 (orthonormal) しているといい、同一 Schrödinger 方程式の二つの解は、

それらのエネルギー値が等しくない限りすべて直交していることは容易にわかる。

一般に波動関数は複素数であり、 Ψ^2 は $|\Psi^2|$ または $\Psi^*\Psi$ と書くべきである (Ψ^* は Ψ の複素共役関数) が、電磁場の存在がなければ $\Psi^2=|\Psi^2|$ である。それでも一般性を保つため Ψ^* を用いる場合が多い。

運動エネルギーに対応する量子力学演算子は $-(1/2)\nabla^2$ であり、ポテンシャルエネルギーに対応するものは古典力学と同形式の V であった。このように物理的に観測される量 M に対応する一次演算子 \mathbf{M} を用い、 \mathbf{M} に対する量子力学的期待値 (m) は、

$$m = \int \Psi^* \mathbf{M} \Psi d\tau \quad 2-20$$

で求めることができる。したがって全電子エネルギーに対する期待値は、

$$E = \int \Psi^* \mathbf{H} \Psi d\tau \quad 2-21$$

となる。このような量子力学で現われる積分を

$$\int \Psi_i^* \mathbf{M} \Psi_j d\tau = \langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_j \rangle \quad 2-22$$

2-22 のように表記する方法がある。これは Dirac の表記法といわれ、2-22 式の右辺は後に述べるように、ベクトルの演算に他ならない。ここで $\langle \Psi_i |$ はブラ (bra) ベクトル (ブラベクトルは複素共役関数であることが、暗黙に含まれている。) $|\Psi_j\rangle$ をケット (ket) ベクトルと呼ぶ。それらは物理的意味を持たないが、両者が演算子をはさんで結合しブラケット (bra(c)ket: かっこ) となったとき物理的意味が現われる。2-22 式はさらに

$$\langle \Psi_i | \mathbf{M} | \Psi_j \rangle = (i | \mathbf{M} | j) = M_{ij} \quad 2-23$$

のように略記されることもある。また、観測される物理量の実数値でなくてはならないことより、

実測可能な量の演算子 \mathbf{M} に対しては

$$M_{ij} = M_{ji} \quad 2-24$$

でなくてはならず、このような一次演算子はエルミート演算子 (Hermitian) という。

2個の演算子 \mathbf{M} と \mathbf{L} があり、関数 f に対し

$$\mathbf{M}\mathbf{L}f = \mathbf{L}\mathbf{M}f \quad 2-25$$

であるとき*, これを

$$\mathbf{M}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{M} \quad 2-26$$

と表現し \mathbf{M} と \mathbf{L} は可換 (commute) であるという。 \mathbf{M} と \mathbf{L} が可換であるとき、それらに対応する物理量は同時に測定可能である。比較的重要な可換の関係にある演算子はハミルトニアンと対称演算子、ハミルトニアンと角運動量演算子等である。可換でない演算子として位置と運動量との関係がある。Heisenberg の不確定性原理によると粒子の位置とその運動量は同時に正確に求めることは原理的に可能である。位置 (x) と運動量 (p_x) に対する量子力学的演算子はそれぞれ x と $-i\hbar(\partial/\partial x)$ である。交換関係を求めると、

$$x \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi = -i\hbar x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \phi \quad 2-27$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \cdot x \cdot \phi = -i\hbar \phi - i\hbar x \cdot \frac{\partial}{\partial x} \phi \quad 2-28$$

より、

$$x \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \cdot x = i\hbar \quad 2-29$$

となり 0 とはならない。

2.4. 軌道近似 (Orbital Approximation)

多電子系の Schrödinger 方程式の近似解を得る方法の一つである軌道近似は、1個の電子の座標のみに依存する一電子波動関数の適当な組合わせで多電子系の波動関数を表現する方法である。この方法を用い n 電子波動関数 $\Psi(1, 2, \dots, n)$ を得る最も簡単なやり方は、一電子波動関数 n 個の積を

* $\mathbf{M}\mathbf{L}f$ は初め f に \mathbf{L} を作用させ得られた結果に \mathbf{M} を作用させることを示す。

つくることである。

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2), \dots, \psi_n(n) \quad 2-30$$

このような関数は、ハートレー積 (Hartree product) 関数と呼ばれ、一電子波動関数 ψ_1, ψ_2, \dots は軌道 (orbital) と呼ばれる。 Ψ^2 はすでに述べたように確率関数であるが、もちろん、それらは ψ_i^2 の積から成る。確率の初等理論にあるように、事象 A と B とが互いに影響を及ぼさない (これを独立事象という) とき、A と B とが同時に起る確率は、それぞれの起る確率の積となる。したがって 2-30 式のような表現は、独立電子モデル (independent electron model) による近似であるといえる。

もし多電子系ハミルトニアン $H(1, 2, \dots, n)$ が一電子ハミルトニアン $h(p)$ の和として表わすこと

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_p^n h(p) \quad 2-31$$

が可能なら、Schrödinger 方程式は変数分離することによって簡単に解くことができる。しかし実際には $H(1, 2, \dots, n)$ は電子間反撥項 (r_{pq}) があるため 2-31 の形式に表わすことはできない。 r_{pq} 項の問題を解決するためにつぎのような便法を用いる。すなわち $H(1, 2, \dots, n)$ は 2-32 式で表わすことができる。

$$H(1, 2, \dots, n) = \sum_{p=1}^n h(p) + \sum_{p>q} \sum \frac{1}{r_{pq}} \quad 2-32$$

$$h(p) = -\frac{1}{2} F_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad 2-33$$

問題の $1/r_{pq}$ の項を平均値として 2-33 の第 2 項に入れる。このように変形した多電子系ハミルトニアン $F(1, 2, \dots, n)$ は「有効」な一電子ハミルトニアン $F(i)$ の和で表わすことができる。

$$F(1, 2, \dots, n) = \sum_p^n F(p) = \sum_p^n -\frac{1}{2} F_p^2 + V(p) \quad 2-34$$

ここで $V(p)$ は有効ポテンシャルといい、電子 p と系の中のすべての核との引力および電子 p と p 以外のすべての電子 ($n-1$ 個) との反撥力によるポテンシャルエネルギーの和を意味する。2-34 と 2-30 のハートレー積関数を用い Schrödinger 型の方程式 (厳密には Schrödinger 方程式とはいえない)

$$F(1, 2, \dots, n)\Psi(1, 2, \dots, n) = E\Psi(1, 2, \dots, n) \quad 2-35$$

は 2-21 式にならって全電子エネルギー (E) は 2-36 のように一電子エネルギーの和となる*。

$$\begin{aligned} E &= \int \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n) \left\{ \sum_p^n F(p) \right\} \psi_1(1)\psi_2(2) \\ &\quad \dots\psi_n(n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \\ &= \int \psi_1(1) F(1) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2(2)^2 \dots \psi_n(n)^2 d\tau_2 \dots d\tau_n \\ &\quad + \int \psi_2(2) F(2) \psi_2(2) d\tau_2 \int \psi_1(1)^2 \psi_3(3)^2 \\ &\quad \dots\psi_n(n)^2 d\tau_1 d\tau_3 \dots d\tau_n + \dots \\ &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n \end{aligned} \quad 2-36$$

これはつぎのような一電子 Schrödinger 方程式

$$F(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad 2-37$$

を n 個解くことに等しい。

有効ポテンシャル $V(p)$ は p 以外の電子の分布によって決定される。この分布は実際は MO (ψ_i) によって決まる。つまり MO を求めるためには MO を前もって知らなくてはならない。もし 2-37 のような一電子方程式を解いて得られた MO による電子分布が $V(p)$ を求めるとき用いた MO に一致するとき、それらの軌道は、自分自身のポテンシャル場に一致しているから、自己無撞着 (self-consistent) であるという。このような MO を求めることが分子軌道法の中心的考え方であり、半経験的あるいは非経験的分子軌道法の殆んどすべ

* ただしこのようにして求めた全電子エネルギーには電子間反撥項が実際の 2 倍となっている。余分の電子間反撥を後で引いて正しい値を求めている。

てはこの考え方をを用いている。

2.5. 電子スピン

電子には空間的自由度の他にもう一つ内部自由度が存在することが実験的に確認されている。これは2つの角運動量の値をとり、古典力学における自転に対応させ、電子スピンと呼ばれている。Hartree 積で表現される波動関数は、電子の空間的分布を完全に表わすことができるが、電子のスピンについては何も規定していないためまだ不完全である。スピン角運動量はベクトル演算子 \mathbf{s} で表現し、 \mathbf{s} は s_x, s_y および s_z 成分から成り、しかも一般の角運動量の交換関係を満たすと仮定する。それによると s_x, s_y および s_z のどの2つも可換ではないが $s^2 (= \mathbf{s} \cdot \mathbf{s})$ に対してはすべての成分は可換である。ハミルトニアンにはスピン座標が含まれていないため s^2 または \mathbf{s} のどの成分とも可換である。したがってスピンの関する得られる情報は s^2 および \mathbf{s} の1成分に関する固有値である。

スピン角運動量は量子化されていて、 \mathbf{s} の一つの成分（慣例では s_z とする）に対する固有値は実験より $\pm \hbar/2$ である。スピン関数を $\eta(\sigma)$ とすれば、角運動量に関する一般的な方程式

$$s^2 \eta(\sigma) = s(s+1) \eta(\sigma) \quad 2-38$$

$$s_z \eta(\sigma) = m_s \eta(\sigma) \quad 2-39$$

をも満たすと仮定する。これらの仮定で得た理論値は実験を正確に説明できることより仮定が正しいといえる。すなわち、電子スピンも角運動量の法則に従う。2-39 において m_s は実験より \hbar を単位として $1/2$ または $-1/2$ の値をとる。それらに対応するスピン関数を、それぞれ $\alpha(\sigma)$ および $\beta(\sigma)$ と書く。それらは規格直交関数である。一般的な角運動量の理論に従えば、 s は0または正の値をとり m_s の最大値である。 m_s は $s, s-1, \dots, -s$ の $2s+1$ 個の値をとる。電子の場合 $s=1/2$ である。

電子の空間的分布とスピンとは互に独立と考え

られるから、スピンを含めた一電子波動関数は、空間軌道 $\phi_i(r)$ とスピン関数 $\eta(\sigma)$ との積 $\phi_i(r)\eta(\sigma)$ で表わせる。これをスピン軌道 (spin orbital) と呼ぶ。

スピン軌道の積でスピンを含んだ Hartree 積を得ることができる (2-40)。

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2)\dots\phi_n(n)\beta(n) \quad 2-40$$

ここで ϕ およびスピン関数内の $1, 2, \dots$ は電子 $1, 2, \dots$ に関する座標である。2-40 は通常、

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1)\bar{\phi}_2(2)\dots\phi_{n-1}(n-1)\bar{\phi}_n(n) \quad 2-41$$

と書き表わされる。ここでの ϕ_i および $\bar{\phi}_i$ はそれぞれ空間関数 ϕ_i に付随するスピン関数がそれぞれ α および β であることを示す。2-41はさらに電子の座標を省略し 2-42 のように表現されることもある。

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1\bar{\phi}_2\dots\phi_{n-1}\bar{\phi}_n \quad 2-42$$

多電子スピン演算子は一電子の場合と同様に次のように定義される。

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad 2-43$$

$$S_z = \sum_p s_{zp}, \quad S_x = \sum_p s_{xp}, \quad S_y = \sum_p s_{yp} \quad 2-44$$

多電子波動関数については 2-45 および 2-46 のような固有関数であることが要請される。

$$S^2 \Psi = S(S+1) \Psi \quad 2-45$$

$$S_z \Psi = M_s \Psi \quad 2-46$$

S は $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ の値をとり、それぞれの S の値に対し M_s は $S, (S-1), \dots, -(S-1), -S$ の合計 $2S+1$ 個の値をとる。この個数をスピンの多重度 (multiplicity) と呼ぶ。2-40 式に S_z を作用させる。

$$\begin{aligned} S_z \Psi &= (s_{z_1} + s_{z_2} + \dots + s_{z_n}) \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) \\ &\quad \dots \phi_n(n)\beta(n) \\ &= \phi_1(1)m_{s_1}\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2)\dots \\ &\quad + \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)m_{s_2}\beta(2)\dots + \\ &= (m_{s_1} + m_{s_2} + \dots + m_{s_n}) \Psi \end{aligned} \quad 2-47^*$$

* s_{z_1} はスピン座標 1 で表わされるスピン関数のみに作用する。

すなわち, M_s は個々の電子の m_s の和,

$$M_s = \sum_p^n m_{sp} \quad 2-48$$

となる. M_s は S の値に従い種々の値をとるが M_s の最大値は S に等しい. 分子の全電子数は偶数で, 基底状態では α スピンと β スピンの電子数は等しい. よって $S=0$, $M_s=0$ であり, スピン多重度は 1 である.

2.6. 反対称性原理と波動関数の行列式表現

多電子系の密度関数 $P(1, 2, \dots, n)$ は波動関数 Ψ の 2 乗で与えられる. 電子は区別できないから, 任意の 2 つの電子 i と j の座標を交換しても P は変化しない. よって電子 i と j の交換により波動関数はつぎの 2 つの可能性がある.

$$\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, n) = \pm \Psi(1, 2, \dots, j, i, \dots, n) \quad 2-49$$

i と j の交換により波動関数の符号を変えない場合はそのような交換に対称的 (symmetric) であるといい, 反対に符号を変えるような関数は反対称波動関数という. 2 個以上の電子は同時に同じ状態を取らないという重要な性質がある. これは Pauli の排他原理と呼ばれ軌道理論の言葉でいえば, 2 個以上の電子は同一のスピン軌道に入ることはできないということである. 実は, Pauli の原理を満たすためには, 波動関数は反対称でなくてはならないことはすぐに明らかとなる.

簡単にするため, 例として 2 個の電子から成る関数 $\Psi(1, 2)$ をとる. Ψ として Hartree 積関数を考え, 電子 1 と 2 を交換してみる.

$$\Psi(1, 2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \quad 2-50$$

$$\Psi(2, 1) = \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1) \quad 2-51$$

2-51 式は $\Psi(1, 2)$ に負の符号を付けたものに一致しない. いま 2-52 式のような Hartree 積関

$$\Psi(1, 2) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1) \quad 2-52$$

数の組合せを考える. 明らかに $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$ であるから電子の反対称の性質を満足する. つぎにこの関数がエネルギーに関する 2-35 式またス

ピンに関する 2-45 および 2-46 式を満たさなくてはならない. 2-52 を 2-35 に代入する.

$$\begin{aligned} & \mathbf{F}(1, 2)\Psi(1, 2) \\ &= \{\mathbf{F}(1) + \mathbf{F}(2)\} \{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \\ &\quad - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)\} \\ &= \varepsilon_1\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \varepsilon_2\phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1) \\ &\quad + \varepsilon_2\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \varepsilon_1\phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1) \\ &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \\ &\quad - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)\} \\ &= \{\varepsilon_1 + \varepsilon_2\}\Psi(1, 2) \end{aligned} \quad 2-53$$

となり, Ψ は \mathbf{F} の固有関数であり, Hartree 積関数と同じ固有値を有する. 2-45 式に関しては $\Psi(1, 2)$ に \mathbf{S}^2 ($=\mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2$) を作用させれば,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2\Psi(1, 2) &= (\mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2 + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2)\Psi(1, 2) \\ &= (\mathbf{S}^2 + \mathbf{S})\Psi(1, 2) \\ &= \mathbf{S}(\mathbf{S} + 1)\Psi(1, 2) \end{aligned} \quad 2-54$$

を得る. ここで $\mathbf{S}^2 = \mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2$ であるのは $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ がベクトル量であるからである. 2-53 式を得たときと全く同様にして,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_z\Psi(1, 2) &= (\mathbf{s}_{z1} + \mathbf{s}_{z2})\Psi(1, 2) \\ &= (\mathbf{m}_{s1} + \mathbf{m}_{s2})\Psi(1, 2) \\ &= M_s\Psi(1, 2) \end{aligned} \quad 2-55$$

を得る.

このように 2-52 の形式の波動関数は, 波動関数として妥当なものである. ただし,

$$\int \Psi(1, 2)^2 d\tau = 2 \quad 2-56$$

となるので $\Psi(1, 2)$ は規格し直す必要がある.

2-52 の関数はスピン軌道を元素とした行列式を用いてより簡単に表わすことができる. ここで N は規格化定数である.

$$\Psi(1, 2) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad 2-57$$

この考え方を多電子系に拡張することは容易で, $2n$ 個の電子を持つ系の波動関数は,

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = N \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_n(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & & \\ \vdots & & & \\ \phi_1(2n)\alpha(2n) & \dots & \dots & \phi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad 2-58$$

で表わすことができる。行列式の基本定理によると2つの行または列を交換すれば、行列式の値はもとの値と絶対値が等しく、その符号を変える。電子座標 i と j を含んだ 2-58 形式の行列式の値を $A(i, j)$ と表わす。 i と j を交換すると

$$A(i, j) = -A(j, i)$$

でなくてはならない。2個の電子が同じスピンおよび空間状態をとったとすれば、2個の電子は同一の座標 i に従うから行列式の値は $A(i, i)$ となる。したがって、

$$A(i, i) = -A(i, i)$$

となり、この式を満たす A の値は 0 となる。すなわち2個（以上）の電子が同一スピンおよび空間状態を占めるような波動関数は存在しない。これは Pauli の原理そのものである。

行列式の定義による表現によれば 2-58 式は

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = N \sum_k^{(2n)!} (-1)^p \mathbf{P}_k \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) \dots \phi_n(2n)\beta(2n) \quad 2-59$$

と表わすことができる。ここで \mathbf{P}_k は $\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2)\dots\phi_{2n}(2n)\beta(2n)$ に対する電子座標の並べ換えを行う交換演算子である。 $\phi_1(\alpha)$ のかっこ内に電子座標を入れる可能性は $2n$ 個あり、 $\phi_2(\beta)$ には $2n-1$ 個、 $\phi_3(\alpha)$ には $2n-2$ 個…の可能性がある。したがって 2-59 式における可能な並べ換えの数は $(2n)!$ 個あり、2-59 式の $\sum_k^{(2n)!}$ はそれらの並べ換えた項に $(-1)^p$ の係数を掛けたすべての和をとることを示す。 $(-1)^p$ は並べ換えた項が、奇数個の交換で $\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2)\dots\phi_{2n}(2n)\beta(2n)$ に戻るときには -1 となり偶数回のときは $+1$ となる。2-58 および 2-59 式の波動関数表現は、2-41 および 2-42 式のように略記し、

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| \quad 2-60$$

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = |\phi_1\bar{\phi}_1\dots\phi_n\bar{\phi}_n| \quad 2-61$$

のように書かれる。ここで $\bar{\phi}_i$ はそのスピン軌道は β スピンであることを示す。

2.7. 電子配置 (Electronic Configuration)

電子配置はエネルギー準位図を用いて図2のように図示することができる。図2aおよびbの電

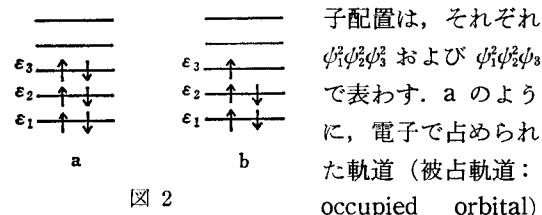


図 2

子配置は、それぞれ $\phi_1^2\phi_2^2\phi_3^2$ および $\phi_1^2\phi_2\phi_3$ で表わす。aのように、電子で占められた軌道（被占軌道：occupied orbital）がすべて2個の電子で占められている場合は閉殻電子配置（closed-shell configuration）と呼び、bのように被占軌道の一部または全部に1個の電子が入る場合は、開殻電子配置（open-shell configuration）であるという。閉殻電子配置を持つ系（閉殻系：closed-shell system）では α スピン電子の数と β スピン電子の数とが等しいため、 $S=0$ の唯一の状態のみであるから、一重項状態（singlet state）である。 $2n$ 個の電子から成る系の波動関数は、簡略化した表現方法では、2-62式のように書き表わす。

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n-1, 2n) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| \quad 2-62$$

図2bのように $2n+1$ 個の電子を持つ系の波動関数は最も高いエネルギー準位の電子のスピン状態により 2-63 および 2-64 のように2通りの表わし方がでてくる。

$$\Psi^a(1, 2, \dots, 2n-2, 2n-1) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\bar{\phi}_{n-1}(2n-2)\phi_n(2n-1)| \quad 2-63$$

$$\Psi^b(1, 2, \dots, 2n-2, 2n-1) = |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\dots\bar{\phi}_{n-1}(2n-2)\bar{\phi}_n(2n-1)| \quad 2-64$$

ϕ_i に2個の電子が占めている場合は M_i に対する寄与は0であるから、 Ψ^a および Ψ^b の M_i 値

を決定するのは ψ_n における電子のスピンのみである。 Ψ^a は ψ_n に α スピン電子が占めているから $M_s = +1/2$ であり、一方 Ψ^b では $M_s = -1/2$ である。 Ψ^a および Ψ^b 共に \mathbf{H} に対し同値の固有値すなわち同じ系のエネルギーを与えるから 2 重に縮重した状態を与える。このように奇数個の電子を持つ系の基底状態は、2 重項状態 (doublet state) である。

図 3 のような電子配置の系を考える。とりあえず電子のスピンを考慮しないため、電子は○印で

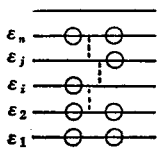


図 3

表わしてある。 $\varepsilon_1 \sim \varepsilon_n$ までの軌道には ε_i と ε_j を除き、電子が 2 個ずつ占めており M_s への寄与は 0 である。 ε_i および ε_j のエネルギーの軌道 (それぞれ ψ_i および ψ_j とする) の電子のスピン配列のし方により、図 4 に示す 4 つの

状態が考えられる。 a は 2 個の電子が α スピンを持つから $M_s = +1$ であり、一方 b では $M_s = -1$ である。 c と d の M_s は両方とも 0 である。系の電子の α スピンおよび β スピンは我々が任意に割付けたのであるから、それらの絶対的意味はなく、相対的な違いのみが問題なのである。 a と b は明確に異なる状態であるが、 c と d は区別できない。そこで c と d に対応する波動関数の一次結合をとり、波動関数の反対称性を調べると明らかにそれらの和も差も反対称条件を満たす。それぞれを Ψ^+ と Ψ^- としそれらの \mathbf{H} に対する固有値を計算してみる。なお $1/2$ の係数は規格化定数である。

$$\begin{aligned}\Psi^+ &= \frac{1}{2} [|\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2)| + |\psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\alpha(2)|] \\ &= \frac{1}{2} [\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2) - \psi_i(2)\alpha(2)\psi_j(1)\beta(1)]\end{aligned}$$

$$+ \psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\alpha(2) - \psi_i(2)\beta(2)\psi_j(1)\alpha(1)] \quad 2-65$$

$$\begin{aligned}\Psi^- &= \frac{1}{2} [|\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2)| - |\psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\alpha(2)|] \\ &= \frac{1}{2} [\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2) - \psi_i(2)\alpha(2)\psi_j(1)\beta(1) \\ &\quad - \psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\alpha(2) + \psi_i(2)\beta(2)\psi_j(1)\alpha(1)]\end{aligned} \quad 2-66$$

電子 1, 2 のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(1, 2) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \mathbf{V}(1) - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \mathbf{V}(2) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \mathbf{F}(1) + \mathbf{F}(2) - \frac{1}{r_{12}}\end{aligned} \quad 2-67$$

である。また

$$\begin{aligned}\int \psi_i \mathbf{F}(1) \psi_i d\tau_1 &= \varepsilon_i, \quad \int \psi_i \psi_j = \delta_{ij}, \\ \int \eta_i(1) \eta_j(1) &= \delta_{ij}\end{aligned} \quad 2-68$$

であることを考慮し、 E^+ と E^- を求める。

$$\begin{aligned}E^+ &= \int \Psi^+ \mathbf{H}(1, 2) \Psi^+ d\tau \\ &= \frac{1}{4} [\langle i\bar{j} || i\bar{j} \rangle - 2\langle i\bar{j} || \bar{j}i \rangle + 2\langle i\bar{j} || \bar{i}j \rangle - 2\langle i\bar{j} || j\bar{i} \rangle \\ &\quad + \langle \bar{j}i || \bar{j}i \rangle - 2\langle \bar{j}i || i\bar{j} \rangle + 2\langle \bar{j}i || j\bar{i} \rangle + \langle i\bar{j} || i\bar{j} \rangle \\ &\quad - 2\langle i\bar{j} || j\bar{i} \rangle + \langle j\bar{i} || j\bar{i} \rangle] \\ &= \frac{1}{4} [\langle i\bar{j} || i\bar{j} \rangle - 2\langle i\bar{j} || j\bar{i} \rangle + \langle \bar{j}i || \bar{j}i \rangle - 2\langle \bar{j}i || i\bar{j} \rangle \\ &\quad + \langle i\bar{j} || i\bar{j} \rangle + \langle j\bar{i} || j\bar{i} \rangle] \\ &= \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} + K_{ij}\end{aligned} \quad 2-69$$

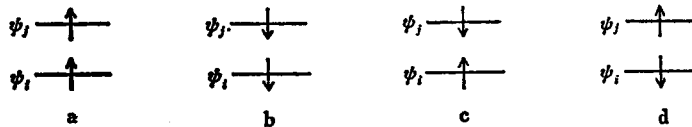


図 4

ここで

$$\begin{aligned}\langle ij||ij\rangle &= \int \phi_i(1)\alpha(1)\phi_j(2)\beta(2)\mathbf{H}(1,2)\phi_i(1)\alpha(1) \\ &\quad \times \phi_j(2)\beta(2)d\tau_1d\tau_2d\sigma_1d\sigma_2 \\ &= \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij}\end{aligned}\quad 2-70$$

$$\begin{aligned}\langle ij||ji\rangle &= \int \phi_i(1)\alpha(1)\phi_j(2)\beta(2)\mathbf{H}(1,2)\phi_j(1)\alpha(1) \\ &\quad \times \phi_i(2)\beta(2)d\tau_1d\tau_2d\sigma_1d\sigma_2 \\ &= \int \phi_i(1)\phi_j(2)\left(-\frac{1}{r_{12}}\right)\phi_j(1)\phi_i(2)d\tau_1d\tau_2 \\ &= -K_{ij}\end{aligned}\quad 2-71$$

同様に

$$\begin{aligned}E^- &= \int \Psi^- \mathbf{H}(1,2) \Psi^- d\tau \\ &= \frac{1}{4} [\langle ij||ij\rangle - 2\langle ij||ji\rangle - 2\langle ji||ij\rangle + 2\langle ji||ji\rangle \\ &\quad + \langle ji||ji\rangle + 2\langle ji||ij\rangle - 2\langle ji||ji\rangle + \langle ij||ij\rangle \\ &\quad - 2\langle ij||ji\rangle + \langle ji||ji\rangle] \\ &= \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} - K_{ij}\end{aligned}\quad 2-72$$

を得る。ここで注意すべきことは、スピン状態が等しいにもかかわらず、 Ψ^+ と Ψ^- は、それらのエネルギーは異なることである。図4における a と b は当然そのエネルギーは等しい。そのエネルギーを計算する。a に対する波動関数 (Ψ^{aa}) は、

$$\begin{aligned}\Psi^{aa} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(1)\alpha(1) & \phi_j(1)\alpha(1) \\ \phi_i(2)\alpha(2) & \phi_j(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{\alpha(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} [\phi_i(1)\phi_i(2) - \phi_j(1)\phi_j(2)]\end{aligned}\quad 2-73$$

$$\begin{aligned}E^{aa} &= \int \Psi^{aa} \mathbf{H}(1,2) \Psi^{aa} d\tau_1d\tau_2d\sigma_1d\sigma_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \alpha(1)^2 \alpha(2)^2 d\sigma_1d\sigma_2 \\ &\quad \times \int \{\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2)\} \\ &\quad \times \left[\mathbf{F}(1) + \mathbf{F}(2) - \frac{1}{r_{12}} \right] \\ &\quad \times \{\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_j(1)\phi_i(2)\} d\tau_1d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2} [\langle ij||ij\rangle' - \langle ij||ji\rangle' - \langle ji||ij\rangle' + \langle ji||ji\rangle']\end{aligned}\quad 2-74$$

ここで

$$\begin{aligned}\langle ij||ij\rangle' &= \int \phi_i(1)\phi_j(2) \left[\mathbf{F}(1) + \mathbf{F}(2) - \frac{1}{r_{12}} \right] \\ &\quad \times \phi_i(1)\phi_j(2) d\tau_1d\tau_2 \\ &= \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij}\end{aligned}\quad 2-75$$

$$\begin{aligned}\langle ij||ji\rangle' &= \int \phi_i(1)\phi_j(2) \left[\mathbf{F}(1) + \mathbf{F}(2) - \frac{1}{r_{12}} \right] \\ &\quad \times \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_1d\tau_2 \\ &= - \int \phi_i(1)\phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_1d\tau_2 \\ &= -K_{ij}\end{aligned}\quad 2-76$$

であるから、

$$E^{aa} = E^{\beta\beta} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} - K_{ij}\quad 2-77$$

となり E^- に一致する。整理すると、

$$\left. \begin{aligned}E^+ &= E^s = \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} + K_{ij} \\ E^- &= \\ E^{aa} &= \\ E^{\beta\beta} &= \end{aligned} \right\} E^T = \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} - K_{ij}\quad 2-78$$

となる。図4のような2個の分子軌道にそれぞれ1個ずつ占めた場合、2つのエネルギー状態が得られる。その1つのエネルギーは E^+ で $M_s=0$ である唯一の状態 (singlet state) である。もう一つのエネルギー状態は、 E^+ より $2K_{ij}$ だけ低く、 $M_s=-1, 0, +1$ の3重に縮重しているため triplet 状態と呼ばれる。

2.8. 分子軌道法における原子軌道

原子に対する原子軌道と同様に、原子軌道とは独立に分子に対する分子軌道を考えても良さそうである。またそのように考えることは量子力学的には正当な方法である。しかし我々は原子軌道の考え方に慣れているためできるだけ原子軌道の概念を破らずに分子軌道と関連づけたほうが便利と思われる。この考え方は原子価結合法では基本的考え方であるが、分子軌道法においてもそれを保持しつつ発展している。そのため結合する前の原子軌道と結合後の分子軌道との比較によって結合の本質が理解しやすい形となっている。

原子軌道と分子軌道を関連づけるために、分子軌道 ϕ_i を原子軌道 ϕ_r の一次結合 (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals) として表わす。

$$\phi_i = c_1^i \phi_1 + c_2^i \phi_2 \cdots = \sum_{r=1}^{\infty} c_r^i \phi_r \quad 2-79$$

ここで c_r^i は実数 (又は複素数の) 定数であるが、後に述べる方法で分子軌道が最も適切なものになるように決定される。一次結合の方法は物理的にも数学的にも適切な方法であるが、実際に計算可能にするためには2つの近似法を導入しなくてはならない、その一つは2-79式の無限項和を有限としなくてはならない。取り込む項の数が多ければ多いほど、より正確な分子軌道が得られることが確認されている。しかしそれだけ多くの計算時間を要することになる。

原子軌道は、1個又は複数の核電荷を持つ原子核と1個の電子から成る系のSchrödinger方程式を解くことによって解析的な形で得られる。そのとき座標系は直交座標 (x, y, z) 系に代り極座標 (r, θ, φ) が用いられ (図5)、その解は2-80式の形で与えられる⁹⁾。

$$\chi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad 2-80$$

ここで n, l , および m はそれぞれ主量子数, 方位量子数, および磁気量子数である。角 θ と φ に関する関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数として知られている。 n, l , および m の小さな値についての

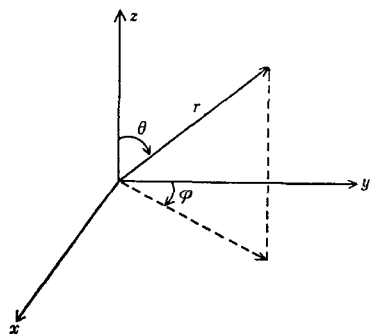


図5. 直交座標系と極座標系との関係

表2. 原子軌道関数の例

$n=1, l=0, m=0$
$\chi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
$n=2, l=0, m=0$
$\chi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
$n=2, l=1, m=0$
$\chi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta$
$n=2, l=1, m=\pm 1$
$\chi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \varphi$
$\chi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \sin \varphi$
$\rho = \frac{z}{a_0} r \quad z: \text{核電荷} \quad a_0: \text{ボーア半径}$

具体的な原子軌道関数を表2に示す。

分子軌道を計算するためには2-69式などで現われた J_{ij} または K_{ij} で示される積分 (これらを総称し分子積分という) を数多く計算しなくてはならない。これを表2に示すような原子軌道関数を用いて計算することは困難であるため2-80式の $R_{nl}(r)$ の代りに2-81式に示すような単純な原子軌道類似関数が用いられる。これが第2の近似である。

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad 2-81$$

$$\zeta = \frac{z-s}{n^*}$$

この関数は節のない関数で、Slater型軌道関数 (Slater-Type Orbital: STO) として良く知られている⁹⁾。 n^* は有効主量子数と呼ばれる。 s は他の電子からの遮蔽効果を示すパラメータで、 s と n^* はその原子のエネルギー準位、イオン半径等を再現するように決められる。しかし STO を用いてもなお分子積分の計算に困難を伴うため、後に述べるように STO をいくつかの Gauss 関数 (e^{-ar^2} 型の関数) で展開する方法や、STO にはとられず、Gauss 関数を組合せて原子軌道類似

の関数を合成する方法が行われている。

2.9. ハミルトニアンに対する期待値

初めに偶数個の電子を持ちエネルギーが最も低い状態すなわち閉殻・基底状態の系を考える。通常の分子はすべてこの状態にある。分子の波動関数 Ψ は行列式表現を用いて

$$\Psi = N \sum_P (-1)^P \mathbf{P} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)] \quad 2-82$$

と表わす。これは 2-58 または 2-59 式と同等であるが多少簡略した表現を用いている。ここで軌道 ϕ_i はハミルトニアン H の固有関数であるから、その固有値 ϵ_i (軌道エネルギー: 2-101 式を参照) と異なる固有値を持つ ϕ_j とは直交している。 $\epsilon_i = \epsilon_j$ の場合でも ϕ_i と ϕ_j の適当な一次結合を取ることにより互に直交する ϕ'_i と ϕ'_j を得ることができるので

$$s_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i(1) \phi_j(1) d\tau_1 = \delta_{ij} \quad 2-83$$

を仮定しても、一般性を失わない。 δ_{ij} は Kronecker のデルタである。

初めに 2-82 式の規格定数 N を決定する。多電子の座標 τ_1, τ_2, \dots についての積分、

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \iint \cdots \Psi^* \Psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} \\ &= N^2 \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \iint \mathbf{P} [\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)] \mathbf{P}' [\phi_1(1)\alpha(1) \cdots \phi_n(2n)\beta(2n)] \\ &\quad \times d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad 2-84$$

積分はすべての電子の空間、スピン両座標について行われるものとする。 \mathbf{P} は順列の並べ換え演算子であるから $(2n)!$ 個の並べ換えの可能性がある。 \mathbf{P}' についても $(2n)!$ 個あり、総ての可能性として $(2n)! \times (2n)!$ もある! しかし \mathbf{P} と \mathbf{P}' において 1 つでも並べ換えの順番が異なると少なくとも 1 個の電子が異なるスピン又は空間軌道を占めるため、波動関数の直交性のためその電子座標につい

ての積分値が 0 となる。したがって 0 値をとらず残るのは $\mathbf{P} = \mathbf{P}'$ のときのみである。

よって 2-84 式から

$$N^2 (2n)! = 1$$

より

$$N = [(2n)!]^{-1/2} \quad 2-85$$

を得る。

つぎにハミルトニアン H の各成分に対する期待値を計算する。すでに述べたようにハミルトニアンは 1 電子部分 (H_1) と 2 電子部分 (H_2) とに分けることができる (2.4. 節を参照)。

$$H = H_1 + H_2 \quad 2-86$$

ここで

$$H_1 = \sum_p h(p) \quad 2-87$$

$$h(p) = -\frac{1}{2} \nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad 2-88$$

$$H_2 = \sum_{p < q} \sum_{pq} \frac{1}{r_{pq}} \quad 2-89$$

$h(p)$ は core Hamiltonian と呼ばれ、他の電子をすべて取り除いた裸の原子核の上を運動する 1 個の電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを現わす演算子である。 H_2 は電子間反発エネルギーを現わす。ハミルトニアンに対する量子力学的期待値すなわち全電子エネルギーは一次演算子の性質より、

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle \quad 2-90$$

のように分割できるので、別々にエネルギーを計算する。1 電子項に関しては 2-87 式より、

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \sum_p^{2n} \langle \Psi | h(p) | \Psi \rangle \quad 2-91$$

となる。ところで電子はどの電子も同じ性質を有し区別できない。したがって $h(p)$ に対する期待値は $h(1)$ に対するそれと等しいはずである。よって 2-91 式は、

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = 2n \langle \Psi | h(1) | \Psi \rangle \quad 2-92$$

Ψ に 2-82 式と規格定数 2-85 式を代入し、

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathbf{H}_1 | \Psi \rangle &= [(2n-1)!]^{-1} \sum_p \sum_{p'} (-1)^p (-1)^{p'} \\ &\times \int \cdots \int \mathbf{P}[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots] \mathbf{h}(1) \\ &\times \mathbf{P}'[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots] d\tau_1 d\tau_2 \\ &\cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad 2-93$$

を得る。2-85 式を導いたときと同様に $\mathbf{P}=\mathbf{P}'$ 以外はスピン軌道の直交性のため 0 となるため $\mathbf{P}=\mathbf{P}'$ のみを考える。電子 2, 3, $\cdots 2n$ についての積分は、スピン軌道が規格化されているため、すべて 1 となる。電子 1 を除いた残りの並べ換えは $(2n-1)!$ 個あるため、2-93 式の定数はなくなる。 $\mathbf{h}(1)$ は、電子のスピンとは無関係であるから、 $\mathbf{h}(1)$ に対する ψ_i の期待値は 2 倍となり、結局 2-93 式は

$$\langle \Psi | \mathbf{H}_1 | \Psi \rangle = 2 \sum_i^n H_{ii} \quad 2-94$$

$$H_{ii} = \int \psi_i \mathbf{h}(1) \psi_i d\tau_1 \quad 2-95$$

2-94 式で表わされる。

\mathbf{H}_2 に対する期待値も同様に求めることができる。 $2n$ 個の電子の間には $(1/2)2n(2n-1)$ だけの電子間反撥項がある。どの電子も同じ性質を有し区別することができないから、電子 1 および 2 の反撥項が $1/2(2n)(2n-1)$ 個あるものと考えて良い。

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathbf{H}_2 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2}(2n)(2n-1) \left\langle \Psi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} [(2n-2)!]^{-1} \sum_p \sum_{p'} (-1)^p (-1)^{p'} \\ &\times \int \cdots \int \mathbf{P}[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots] \frac{1}{r_{12}} \\ &\times \mathbf{P}'[\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\cdots] d\tau_1 d\tau_2 \\ &\cdots d\tau_{2n} \end{aligned} \quad 2-96$$

スピン軌道の直交性より、 \mathbf{P} と \mathbf{P}' がつぎの 2 つの場合以外はすべて 0 になる。

- 1) \mathbf{P} と \mathbf{P}' が完全に一致する場合。
- 2) \mathbf{P} と \mathbf{P}' が電子 1, 2 の割り当て方を除いて一致する場合。

1) の場合は電子 1, 2 の各々の割り当て方に $2n-2$ の順列分 $((2n-2)!)$ があるから、2-95 式の $[(2n-2)!]^{-1}$ がなくなる。電子 1 を ψ_i に電子 2 を ψ_j に割り当てた場合、それぞれに α スピンと β スピンが附随するから、4 個の J_{ij} が

$$J_{ij} = \iint \psi_i(1)\psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad 2-97$$

現われる。そのうち $i=j$ の場合は逆のスピンのみを持つので 2 個となる。2-96 式の $1/2$ の係数が残っているから

$$2 \sum_{i \neq j} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \quad 2-98$$

となる。

2) の場合を考える。電子 1 が ψ_i 、電子 2 が ψ_j に割り当てるとつぎの 4 つの可能性がある。

\mathbf{P}	\mathbf{P}'
1. $\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)\psi_i(2)\alpha(2)$
2. $\psi_i(1)\alpha(1)\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)\psi_i(2)\alpha(2)$
3. $\psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\alpha(2)$	$\psi_j(1)\alpha(1)\psi_i(2)\beta(2)$
4. $\psi_i(1)\beta(1)\psi_j(2)\beta(2)$	$\psi_j(1)\beta(1)\psi_i(2)\beta(2)$

これらのうち 2 の積分と 3 の積分は同一電子が異なるスピン関数を占めるため 0 となる。1 と 4 のみが残る。 \mathbf{P} と \mathbf{P}' は 1 組の電子交換で一致する。すなわち $(-1)^p (-1)^{p'} = -1$ である。この形の積分を K_{ij} で表わすと、

$$K_{ij} = \iint \psi_i(1)\psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1)\psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad 2-99$$

2-96 式には

$$-\sum_{i \neq j} K_{ij}$$

だけある。なお 2-97 および 2-99 式から $J_{ii} = K_{ii}$ である。

2-90 式の右辺の各成分は以上のように計算された。それらをまとめると閉殻電子構造を持つ系の全電子エネルギー (E^0) は 2-100 式で表わされる。

$$E^0 = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 2-100$$

ここで 2-100 式の各項の物理的意味を明らかにし

ておく。 H_{ii} は 2-95 式で与えられ、 $h(1)$ の内容から、裸の原子核上を運動する 1 個の電子の運動エネルギーと、ポテンシャルエネルギーの和である。 2 の係数は 1 つの軌道に 2 個の電子が入ることに由来する。 J_{ij} はクーロン積分 (coulomb integral) と呼ばれ、電子 1 が ϕ_i の軌道にまた電子 2 が ϕ_j の軌道に入ったときの電子 1 と 2 との間のクーロン反撥エネルギーを示す。

K_{ij} は交換積分 (exchange integral) と呼ばれ、波動関数の反対称性の原理すなわち Pauli の原理によって導入されたものである。 K_{ij} 自身は必ず正の値をとることが知られているから、2-100 式の第 3 項は系のエネルギーを低下させる。クーロン積分はスピンとは関係なく ϕ_i と ϕ_j に電子が入っているときのそれらの電子間の反撥を現わすが、 ϕ_i と ϕ_j に同じスピンの電子が入っているときは Pauli の原理より電子が互いに近くなる可能性がより少なくなり、その分電子間反撥エネルギーが少なくなる。交換反撥エネルギー項は過剰に評価したクーロン反撥エネルギーを補正しているのである。 2.7. 節で述べたように励起状態の一重項状態と三重項状態 (図 6) では後者のほうが $2K_{12}$ だけ低くなる。これは以上のように解釈することによって理解できる。

ここで便利な軌道エネルギー (ε_i : orbital energy) を 2-101 式のように定義する。

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 2-101$$

式から明らかなように ε_i は ϕ_i に入っている電子と核、そして自分を除いた $2n-1$ 個の電子との相互作用エネルギーの総和である。もし ϕ_i 中の電子が取り除かれるとき、他の電子の電子分布に変化がないとすれば、 $-\varepsilon_i$ は ϕ_i に入っている電

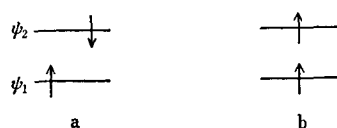


図 6. 一重項状態 (a) と三重項状態 (b) の電子配置

子を取り去るのに要するエネルギーに一致する (Koopmans の定理¹⁰⁾). 軌道エネルギーを用いると全電子エネルギー (E^{el}) は

$$E^{el} = 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 2-102$$

または

$$E^{el} = \sum_i (\varepsilon_i + H_{ii}) \quad 2-103$$

と現わすことができる。

最後に開殻系の取扱いについて述べる。EI 法で分子をイオン化すると分子イオンが生成する。分子は偶数個の電子を持つから分子イオンは奇数個となり、質量分析の研究では開殻系の取扱いが重要となる。開殻系の波動関数を行列式で表現するのに 2 つの方法がある。すなわち図 7a に示すように α と β のスピン電子が同じ空間軌道を占めるようにする方法 (制限法; restricted method) と、図 7b のように α スピン電子と β スピン電子とは異なる空間軌道をあてはめる方法 (非制限法; unrestricted method) である。

α スピン電子と β スピン電子の数が等しい場合の ϕ_i のどちらのスピンの電子も同じ量だけ他の電子間反撥を受ける。よって α スピンと β スピンと異なる空間軌道を割り当ててもそれらは同じエネルギー準位、同じ対称の軌道であり、制限法の結果と完全に一致する。しかし開殻系のように α

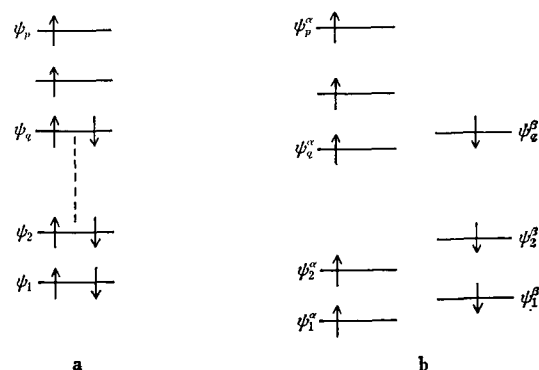


図 7. 開殻系の電子配置の表現法
a: 制限法 b: 非制限法

スピン電子と β スピン電子の数が異なる場合は、 ϕ_i にある α スピン電子の受ける反撥力は β スピン電子のそれとは異なる。したがって α スピン電子の軌道のエネルギー準位と β スピン電子のそれとは異なるようになる。非制限法はこのような状態を許すので、閉殻系に対してはより適切な表現法である。図 7b の行列式表現は

$$\begin{aligned} \Psi = & N |\phi_1^\alpha(1)\alpha(1)\phi_2^\beta(2)\beta(2) \\ & \cdots \phi_{2q}^\beta(2q)\beta(2q)\phi_{2q+1}^\alpha(2q+1)\alpha(2q+1) \\ & \cdots \phi_{p+q}^\alpha(p+q)\alpha(p+q)| \end{aligned} \quad 2-104$$

となる。ただしこの関数は S_z に対しては固有関数であるがスピン演算子 S^2 に対する固有関数としないため、例えば $p-q=1$ のとき 2-104 式の形の関数が純粋な 2 重項だけでなく他の状態も入り込む可能性がある¹¹⁾。2-104 式の関数を用いて、ハミルトニアンに対する期待値を求めることは、閉殻系の場合と同様にできる。ここでは結論のみを記す、詳細は文献12を参照されたい。

全電子エネルギー (E^0) は 1-102 式に対応し、

$$E^0 = \sum_i^{p+q} H_{ii} + \frac{1}{2} \left(\sum_i^{p+q} \sum_j^{p+q} J_{ij} - \sum_i^p \sum_j^p K_{ij} - \sum_i^q \sum_j^q K_{ij} \right) \quad 2-105$$

ここで \sum_i^p および \sum_i^q はそれぞれ α および β スピン軌道に関する和を示す、また

$$K_{ij}^\alpha = \iint \phi_i^\alpha(1)\phi_j^\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^\alpha(1)\phi_i^\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad 2-106$$

である。2-101 式に対応する軌道エネルギーは 2-107 式となり、また 2-103 式に対応する全電子エネルギー (E^0) 表現は 2-108 式となる。

$$\epsilon_i^\alpha = H_{ii}^\alpha + \sum_j^p (J_{ij} - K_{ij}^\alpha) + \sum_j^q J_{ij} \quad 2-107$$

$$E^0 = \frac{1}{2} \sum_i^p (\epsilon_i^\alpha + H_{ii}^\alpha) + \frac{1}{2} \sum_i^q (\epsilon_i^\beta + H_{ii}^\beta) \quad 2-108$$

2.10. SCF 分子軌道

前節で説明した各エネルギーの算出法では、分

子軌道 ϕ_i が何らかの形で求められているものとした。この節ではこの ϕ_i の求め方を簡単に説明する。分子軌道は 2-79 式のように原子軌道あるいは類似関数 ϕ_r の一次結合で表わせば、2-82 式の形の多電子波動関数は、一次結合の係数 c_i^r の選び方によってその良し悪しが決まる。全電子エネルギー (E^0) はしたがって c_i^r を変数とする関数とみることができる。もし真の電子状態を現わす波動関数 Φ が見つかったとすれば、それによる全電子エネルギー (E^0) は他のどのような関数より得られたものより低いはずである。なぜなら電子は与えられた条件のもとでは最も低いエネルギー状態をとるからである。したがって ϕ_r の一次結合で近似して得られた 2-82 式の Ψ で得られた E は E^0 よりは高くなる。 c_i^r を変化させ、 E^0 を最も低くなるように c_i^r を定めれば、原理的には E^0 に限りなく近い E^0 値を実現することができる。

完全な多電子ハミルトニアンに対する期待値を直接求めることはできないことはすでに述べた。

ここで有効ポテンシャルの考え方 (2.4 節) に基づく Hartree-Fock 演算子を用いた Hartree-Fock 方程式を導入する¹³⁾。数学的導入方法は省略し、2-109 式に結果を示す¹⁴⁾。

$$[\mathbf{h}(1) + \sum_j (2\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j)]\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2-109$$

$$i=1, 2, \dots$$

ここで \mathbf{J}_j および \mathbf{K}_j はそれぞれクーロン演算子および交換演算子と呼ばれつぎのように定義される。

$$\mathbf{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \quad 2-110$$

$$\mathbf{K}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \quad 2-111$$

2-109 式の各演算子の意味を述べる。 $\mathbf{h}(1)$ は裸の原子核上を、運動する一電子ハミルトニアンで 2-88 式の定義で与えられる。

$\mathbf{J}_j(1)$ に対する $\phi_i(1)$ の期待値は、

$$\int \phi_i^*(1) \mathbf{J}_j(1) \phi_i(1) d\tau_1 \\ = \int \phi_i^*(1) \left[\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) d\tau_1 \quad 2-112$$

で与えられる。この値と J_{ij} (2-97 式) とのちがいは、 J_{ij} では電子間の距離 (r_{12}) が陽に反映されるのに対して 2-112 式では軌道は ϕ_j に電子 2 が占めているとき ϕ_i にある電子 1 に与える平均のクーロン反撥エネルギーとなる。この簡略化は Hartree-Fock 近似と呼ばれている。なお \mathbf{K}_j は平均の交換積分の値で、同じ向きのスピンの電子間に対する補正項である。

2-109 式の [] の中は有効電子ハミルトニアンであり、Fock ハミルトニアンとして知られ、 \mathbf{F} で表わされている。

$$\mathbf{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad i=1, 2, \dots, n \quad 2-113$$

ϕ_i は 2-79 式で与えられる。2-113 式の両辺に ϕ_i^* を掛け、 ϕ_r で表わす。

$$\sum_i c_r^i \phi_r^* \mathbf{F} \sum_i c_s^i \phi_s = \varepsilon_i \sum_i c_r^i \phi_r^* \sum_i c_s^i \phi_s \quad 2-114$$

両辺を電子 1 の座標についての積分を、

$$F_{rs} = \int \phi_r^* \mathbf{F} \phi_s d\tau_1 \quad 2-115$$

$$S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau_1 \quad 2-116$$

とおけば、

$$\sum_r \sum_s c_r^i \phi_r^* c_s^i F_{rs} = \varepsilon_i \sum_r \sum_s c_r^i \phi_r^* c_s^i S_{rs} \quad 2-117$$

軌道エネルギー (ε_i) は c_r の関数となるから最も低いエネルギーを求めるため、 c_r について微分し $\partial \varepsilon_i / \partial c_r = 0$ とおくと 2-118 式の連立方程式を得る。

$$\sum_s (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) c_s^i = 0 \quad 2-118$$

この方程式は Roothaan SCF 方程式と呼ばれている。 F_{rs} を原子軌道レベルで表現した場合は、

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \quad 2-119$$

ここで

$$H_{rs} = \int \phi_r^*(1) \mathbf{h}(1) \phi_s(1) d\tau_1 \quad 2-120$$

$$(rs/tu) = \iint \phi_r^*(1) \phi_s^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(2) \phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad 2-121$$

$$P_{tu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_t^i c_u^i \quad 2-122$$

である。

2-118 式を解く一般的方法は実質的には試行錯誤であり、最初に試みの関数 $\phi_1^i, \phi_2^i, \dots$ を仮定しこれで \mathbf{J} および \mathbf{K} 演算子を計算し、 F_{rs}^1 を求める。 F_{rs}^1 が求まればその固有関数 $\phi_1^i, \phi_2^i, \dots$ が求まる。つぎにそれらの関数を用い F_{rs}^2 を求め ϕ_1^i の関数を得る、この過程を $\phi_i^{n-1} = \phi_i^n$ となるまでくり返す。そのとき ϕ_i^n はつじつまの合う場 (Self-Consistent Field: SCF) の分子軌道であるという。

最後に非制限 Hartree-Fock 方程式を示す。分子軌道は α スピンと β スピンとは異なるので

$$\phi_i^\alpha = \sum_r a_r^i \phi_r \quad 2-123$$

$$\phi_i^\beta = \sum_r b_r^i \phi_r \quad 2-124$$

と表わす。閉殻の場合の式に対して α スピン電子、 β スピン電子に対しそれぞれ、

$$F_{rs}^\alpha = H_{rs} + \sum_{t,u} (P_{tu}^\alpha + P_{tu}^\beta) (rs/tu) - \sum_{t,u} P_{tu}^\alpha (rt/su) \quad 2-125$$

$$F_{rs}^\beta = H_{rs} + \sum_{t,u} (P_{tu}^\alpha + P_{tu}^\beta) (rs/tu) - \sum_{t,u} P_{tu}^\beta (rt/su) \quad 2-126$$

ただし、

$$P_{tu}^\alpha = \sum_i^{\text{occ}} a_t^i a_u^i, \quad 2-127$$

$$P_{tu}^\beta = \sum_i^{\text{occ}} b_t^i b_u^i \quad 2-128$$

である。

これらの要素を成分とする \mathbf{F} を用いて、 α スピン、 β スピン独立に Hartree-Fock 方程式 (2-129 および 2-130 式) をとくとき、それぞれのスピンの対応する分子軌道 $\phi_i^\alpha, \phi_i^\beta$ を求める。

$$\sum_i (F_{rs}^a - \epsilon_i^a s_{rs}) a_i^a = 0 \quad 2-129$$

$$\sum_i (F_{rs}^b - \epsilon_i^b s_{rs}) b_i^b = 0 \quad 2-130$$

波動関数は 2-104 式に得られた分子軌道を代入することによって得られる。

3. 近似法

3.1. 非経験的分子軌道法における近似

2-118 式等で示される Hartree-Fock 方程式を電子計算機を用いて解くことによって分子軌道を得ることができる。分子軌道の精度は 2-79 式に示す基底関数中 ϕ の特質と ϕ_i に取り入れる ϕ の数に大きく依存する。大きな分子を計算するためにはそれだけ多くの ϕ の数が必要である。また小さな分子でも精度の高い計算を行うためにもより多くの ϕ が必要になる。先ず取り入れる ϕ の数と計算に及ぼす困難さについて調べる。

2-119 式における F_{rs} の計算では (rs/tu) 形の積分が現われる。ここで r, s, t および u は ϕ の添字であり、それらは独立した値を取る。3-1 式のように ϕ を m 個取った場合、

$$\phi_i = c_1^i \phi_1 + c_2^i \phi_2 + \cdots + c_m^i \phi_m \quad 3-1$$

計算すべき (rs/tu) の数は m^4 個となる。実際には 2-121 式から判るように $(rs/tu) = (rs/ut) = (sr/tu) \cdots$ 等の性質があるから、 $1/8(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m)$ 個となる。しかし例えば benzene 分子の分子軌道を計算する場合は最低で $m=36$ 個となる、そのとき 222, 111 個の (rs/tu) 形の積分を計算しなくてはならない。したがって非経験的分子軌道法に導入しなくてはならない最初の近似は ϕ_i を構成する ϕ の数を計算可能な適切なものに限ることである。

2.8. 節で述べたように、 ϕ として原子軌道(AO)を用いることは理想的であるが、原子軌道を使って F_{rs} を計算することは不可能である。代りに原子軌道類似関数である STO を用いることが多い。

STO 関数 (2-81) の ζ を適切に選ぶことによって、STO 関数 1 個のみで対応する AO を可成

りの精度で近似することができる。しかし (rs/tu) 形の積分の全てを解析的な形に得ることはできず、多くのものに関して数値積分を行わなくてはならない。数値積分には多くの時間を要し、実用的ではない。

Gauss 型関数 (GTF) は一般に

$$\exp(-\alpha r^2) \quad 3-2$$

の形をしている。AO および STO のべき乗変数が $-r$ であるのに対し GTF では $-r^2$ となっている。このため (rs/tu) 形の積分を始めどのような分子積分も解析的な形に得ることができ容易にその値が計算できる¹⁵⁾。しかし GTF 1 個のみでは $r \gg 1$ a.u. または $r \ll 1$ a.u. において、AO や STO とは大きくその値を異にする。現在最も良く用いられている方法では、STO 等の基底関数 (ϕ_i) をいくつかの GTF で展開している。これを短縮 Gauss 型軌道 (Contracted Gaussian Type Orbital: CGTO) と呼ぶ。

$$\phi_i(r) = \sum_{l=1}^N d_{il} P(x, y, z) \exp(-\alpha_{il} f_i^2 r_i^2) \quad 3-3$$

N は取り入れる GTF の数、 $P(x, y, z)$ は軌道の形を制御する (例えば s 型, p 型等) 関数、 α_{il} および f_i はそれぞれ exponent および scale factor と呼ばれ GTF の空間的大きさを表わす定数である。 d_{il} は contraction coefficients と呼ばれ、定められた N, P, α , および f において、対応する STO などを最適に表現するように定められる。

3-3 式の表現で (rs/tu) の積分を計算するため 3-3 式を 2-121 式に代入し、3-4 式を得る。

$$(rs/tu) = \sum_{i,j,k,l=1}^N d_{ri} d_{sj} d_{tk} d_{ul} (\chi_i \chi_j / \chi_k \chi_l) \quad 3-4$$

ここで

$$\chi_i = P_i(x, y, z) \exp(-\alpha_i f_i^2 r_i^2) \text{ etc.} \quad 3-5$$

である。すでに述べたように多数の (rs/tu) の積分を行わなくてはならないが、3-3 式を用いるとその数はさらに N^4 倍となる。それにもかかわら

ず STO を用いて数値積分を行うより 3-3 式を用いたほうがはるかに容易なのである。

同一原子において同じ組の exponents (α) を持つ一組の基底関数 (ϕ_i) を殻 (shell) と呼び、通常の有機分子の計算では s 殻、 p 殻、 d 殻および sp 殻が用いられる。 s 殻は 1 個の基底関数のみで $P(x, y, z)=1$ である。 p 殻は p_x, p_y, p_z の 3 個の基底関数を持つ。なお $P(x, y, z)$ はそれぞれ、 x, y , および z である。

d 殻は 6 個の 2 次基底関数 ($d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$) または s 成分を除いた 5 個の純粹形基底関数 ($d_{x^2-r^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$) から成る。 sp 殻は同一の exponent (α) を持つ、1 個の s 型と 3 個の p 型基底関数から成る。

3-3 式で表わされる基底関数が GTF (χ) の一次結合で表わすように、一つの殻 (shell) もまた、いくつかの原始殻 (primitive shell) の一次結合で表わす。例えば p 殻は同一 α 、係数および f を持つ 3 つの原始殻の一次結合と見做すことができる。分子軌道の近似精度を上げるとき通常は基底関数を構成する GTF の数および殻の数を増す。

現在、非経験分子軌道法では STO-3G, 4-31G, 6-31G と呼ばれる近似方法が頻繁に用いられる。これらの近似方法について述べる。STO-3G 法は¹⁶⁾、1 個の STO を 3 個の異なる α の GTF で表わすことを意味する。この方法では、周期律の第 1 列に属する原子は 2 つの殻 (s, sp -shell) から成るとする。1 つの殻は s -殻で 3 個の GTF ($N=3$) を用い、STO の $1s$ 軌道に最も近くなるように適切な f (例えば炭素原子の $1s$ は 5.67) を持つ GTF の contraction 係数 (d_{iu}) を最小 2 乗法で決める。 sp 殻は同一 α を持つ STO-2s と 3 個の STO-2p の原始殻から成る。それぞれの原始殻は 3 個の GTF で展開する。

第 1 列原子に対する 4-31G 基底では 3 個の殻を持つ。1 つは 4 個の同じ f ($=1$) を持つ s 型の GTF の短縮から成る。2 番目は 3 個の GTF による sp 殻としその f 値は 1 である。第 3 番目は 1 個の GTF による sp 殻でその f 値を 1.04 と

している¹⁷⁾。6-31G* 法では 4 個の殻となる。4-31G 法とはつぎの 2 点で異なる。第 1 に内殻の短縮数 (N) が 4-31G 法の 4 に対し 6 となる。つぎに最後に 1 個の d 殻を加える¹⁸⁾。分子軌道計算に要する大体の時間の比較を図 1 に示す。

3.2. 半経験的分子軌道法における近似

半経験的分子軌道法の目的は少ない計算時間でできるだけ大きな分子の計算を可能にすることである。非経験的分子軌道計算に伴う最大の障害は (rs/tu) 積分の計算である。したがって計算時間の節約のため (rs/tu) 形の積分のうち重要な項のみを取り入れ他は省略する。単純に省略すると計算結果が測定値から大きくはずれるため、原子のイオン化エネルギー等の実験値を導入したり、またパラメータを導入し適切な値が得られるように調節を行う。近年電子計算機の演算速度が大巾に増しているため、半経験的分子軌道の重要性は以前程重要でなくなっている。しかし図 1 に示すように半経験的分子軌道法は非経験的方法の 30~2000 倍の計算速度を有することと、方法自体が単純であることより、今後は主に薬理学や生化学の分野において適用されるものと思われる。現在良く用いられている主な半経験的分子軌道法は CNDO, INDO, MINDO, それに MNDO 法である。

a. CNDO 法

ここでは最も頻繁に用いられる CNDO/2 法¹⁹⁾について述べる。CNDO は Complete Neglect of Differential Overlap の略称であり /2 は改良 (version) であることを示す。 ϕ_r と ϕ_s が異なる軌道であれば

$$\phi_r(1)\phi_s(1)=0 \quad 3-6$$

とおく近似である。これを ZDO (Zero-Differential Overlap) 近似という²⁰⁾。この近似により (rs/tu) の 4 次元超行列が 2 次元の通常の行列になる。2-121 式の積分は

$$(rs/tu) \rightarrow (rr/tt)\delta_{rs}\delta_{tu} \quad 3-7$$

$$(rt/su) \rightarrow (rr/ss)\delta_{rt}\delta_{su} \quad 3-8$$

となる。したがって F_{rs} (2-119 式) は

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rr/tt) \delta_{rs} \delta_{tu} - \frac{1}{2} (rr/ss) \delta_{rt} \delta_{su} \right] \quad 3-9$$

と簡略化される。さらに重なり積分 S_{rs} については

$$S_{rs} = \delta_{rs} \quad 3-10$$

とし、 H_{rs} は計算値と実験値の一致をよくするためパラメータを含ませる。(rr/ss) 積分の計算で、 r が A 原子に s が B 原子に属しているときその値を γ_{AB} とし、 γ_{AB} は H 原子の場合は STO-1s, 他の原子の場合は STO-2s を用いて解析的に計算する。

$$(rr/ss) = \gamma_{AB} \quad 3-11$$

$$\gamma_{AB} = \int \phi_A^2(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad 3-12$$

H_{rs} は理論的には分子を構成する原子核上を運動する 1 個の電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを表わし、2-120 式で与えられるが、CNDO/2 法では大巾に簡略化される。 H_{rs} を H_{rr} と H_{rs} の場合に分け、

$$H_{rr} = U_{rr} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB} \quad 3-13$$

ここで U_{rr} は軌道 r のイオン化エネルギー (I_r) と電子親和力 (A_r) とを用いて

$$U_{rr} = -\frac{1}{2}(I_r + A_r) - \left(Z_A - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} \quad 3-14$$

とおく。 Z_A は水素原子の場合は 1, その他の原子は核電荷数から 2 を引いた価で 1s 電子で遮蔽された実質の核電荷数である。 V_{AB} は核 B が A 原子上の電子に働く引力を示し、次式で与えられる。

$$V_{AB} = Z_B \int \phi_A^2(1) (1/r_{B1}) d\tau_1 = Z_B \gamma_{AB} \quad 3-15$$

なお r_{B1} は B と電子 1 との距離である。

つぎに H_{rs} は原子固有の結合パラメータ β^0 を

用い

$$H_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{rs} \quad 3-16$$

とし、 S_{rs} は 0 とせず、 ϕ_r, ϕ_s の STO 原子軌道 1s, 2s, $2p_x, 2p_y, 2p_z$ を用いて計算する。以上のような近似を導入し、 F_{rs} は結局つぎのようになる。

$$F_{rr} = -\frac{1}{2}(I_r + A_r) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{rr} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad 3-17$$

$$F_{rs} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{AB} \quad 3-18$$

(ϕ_r on A , ϕ_s on B atom)

なお P_{AA} は原子 A の電子密度

$$P_{AA} = 2 \sum_{r,s \in A} \sum_{i=1}^{occ} c_r^i * c_s^i \quad 3-19$$

で $\sum_{i=1}^{occ}$ は電子の入っている分子軌道についての和を意味する。

非制限 Hartree-Fock 法で CNDO/2 近似を行うと 2-125 式は次式に簡略化される。

$$F_{rr}^{\alpha} = \frac{1}{2}(I_r + A_r) + \left[(P_{AA} - Z_A) - \left(P_{rr}^{\alpha} - \frac{1}{2} \right) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad 3-20$$

$$F_{rs}^{\alpha} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{rs} - P_{rs}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad 3-21$$

ここで

$$P_{rs}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{occ} a_r^i * a_s^i \quad 3-22$$

である。 F_{rs}^{β} についても同様である。

b. INDO, MINDO 法

CNDO/2 法で用いられる ZDO 近似を導入すると励起状態の計算に関し重大な欠陥が現われる。一般に一重項状態と三重項状態のエネルギーを比較すると三重項の方が一重項より 1~2 eV 低い。ZDO 近似を導入した方法では同じに計算さ

れる。これは、一重項と三重項のエネルギー差は2-78式に示されるように交換積分に由来し、原子軌道表現では(rs/rs)に還元されるが、CNDO/2法ではこの項を電子のスピンを考慮せずに γ_{AA} で置換えている(3-8式)ことによる。INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) 法²¹⁾ではこの欠点を除くため同一原子上(一中心という)の(rs/rs)積分を取り込んでいる。この一中心電子積分は、STOを使って積分することせず、Slater Condon パラメータ²²⁾を使って表現しそれらは原子スペクトル測定結果から適切に見積られる。

INDO法の F_{rs} はつぎのようになる。

制限法；

$$F_{rr} = U_{rr} + \sum_s^A P_{ss} \left[(rr/ss) - \frac{1}{2} (rs/rs) \right] + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (r, s \text{ on atom } A) \quad 3-23$$

$$F_{rs} = P_{rs} \left[\frac{3}{2} (rs/rs) - \frac{1}{2} (rr/ss) \right] \quad (r \neq s; r, s \text{ on atom } A) \quad 3-24$$

$$F_{rs} = \frac{1}{2} S_{rs} (\beta_A^0 + \beta_B^0) - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{AB} \quad (r \text{ on atom } A, s \text{ on atom } B) \quad 3-25$$

非制限法；

$$F_{rr}^a = U_{rr} + \sum_s^A [P_{ss}(rr/ss) - P_{ss}^a(rs/rs)] + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (r \text{ on atom } A) \quad 3-26$$

$$F_{rs}^a = (2P_{rs} - P_{rs}^a)(rs/rs) - P_{rs}^a(rr/ss) \quad (r, s \text{ on atom } A) \quad 3-27$$

$$F_{rs}^a = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{rs} - P_{rs}^a \gamma_{AB} \quad (r \text{ on atom } A, s \text{ on atom } B) \quad 3-28$$

MINDO法はINDO法の修飾法(Modified INDO)でそのversionは1~3まである^{23~25)}。現在最も頻繁に用いられているMINDO/3法について説明する。まずCoulomb積分 γ_{AB} はSTOを用いて計算することはせず距離(r_{AB})のみの関

数($f_1(r_{AB})$)としKlopman式²⁶⁾から見積る。

$$\gamma_{AB} = \left[\gamma_{AB}^2 + 0.25 \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad 3-29$$

H_{rs} は

$$H_{rs} = f_2(r_{rs}) S_{rs} (I_r + I_s) \quad 3-30$$

とし I_r は、原子軌道 r のイオン化エネルギー、 $f_2(r_{rs})$ は原子間の結合エネルギーを調節する関数で核間距離 r_{AB} の関数の形式をとるものとする(実際には後述するように定数となる)。核間反撥エネルギー(CR_{rs})も、単純に $Z_A \cdot Z_B / (1/r_{AB})$ ではなく、 $f_3(r_{rs})$ を含む関数とする。

$$CR_{rs} = Z_A Z_B [\gamma_{AB} + (r_{AB}^{-1} - \gamma_{AB}) f_3(r_{AB})] \quad 3-31$$

f_2 と f_3 を未定関数とし20個の標準的分子を用い、構造最適化(後述する)した状態でそれらの分子の生成熱を最も良く再現するように、最小2乗法を用い f_2 と f_3 を決める。最終的に

$$f_2 = B_{AB} \quad 3-32$$

$$f_3 = \exp(-\alpha_{AB} r_{AB}) \quad 3-33$$

が得られた、ここで B_{AB} と α_{AB} は原子のペア A, B について固有なパラメータである。ただし f_3 はH-NとH-O結合についてのみ

$$f_3 = \alpha_{HX} \exp(-r_{HX}) \quad 3-34$$

と置換える。

以上の方法を用い、電子計算機を駆使し、DewarらはINDO近似を化学的精度を得るまで高めた。MINDO/3法は現在多数の分子に適用され、分子の生成熱、イオン化エネルギー、構造定数等、実験との一致という点ではCNDO/2やINDO法をはるかにしのぎ非経験的分子軌道に比肩する程度の精度を得ている。

c. MNDO法

Dewarらの方法は、分子軌道法の理論的構造にはあまりとらわれず、徹底的に実験値との一致を目的としている。しかしINDO近似に限界を感じ、もっと非験的方法に近い半経験的分子軌道法

を提出した。それらは MNDO/1²⁷⁾ と MNDO/2²⁸⁾ があるが、MNDO は MNDO/2 をさす。これらは NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) 近似に基づく^{29,30)}。NDDO 法の F matrix は次式で与えられる。

$$F_{rr} = U_{rr} + \sum_B V_{rr,B} + \sum_s P_{ss} \left[(rr/ss) - \frac{1}{2}(rs/rs) \right] \\ + \sum_{t,u}^B P_{tu}(rs/tu) \quad 3-35$$

(r, s both on A)

$$F_{rs} = \sum_B V_{rs,B} + \frac{1}{2} P_{rs} [3(rs/rs) - (rr/ss)] \\ + \sum_{t,u}^B P_{tu}(rs/tu) \quad 3-36$$

(r, s both on A)

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_t^A \sum_u^B P_{tu}(rt/su) \quad 3-37$$

(r on A, s on B)

U_{rr} は INDO と同様に扱う。2 中心電子積分 (rs/tu) に関しては A 原子上の $e\phi_r\phi_s$ と B 原子上の $e\phi_t\phi_u$ の相互作用エネルギーを多重極展開する新しい見積り法を行っている。それらは原子間距離 r_{AB} の関数 (f_1) とし、その他に $V_{rs,B}$ (f_2)、核間反撥エネルギー (f_3) および結合パラメータ β (f_4) に原子間距離を変数とする未定関数をおき、MINDO/3 の場合と同様に標準化合物 (32個) について計算し、実験値を最良に再現するようなものを定めた。次節で述べるようにこの方法で得た計算結果は半経験的分子軌道法としては現在のところ最高の精度といえる。

3.3. 各種分子軌道法の比較と応用

以上 Hartree-Fock 方程式に基づく分子軌道法の主な近似法を述べた。近似の方法により分子軌道法に固有の性質を持つようになる。この性質は半経験的方法において特に顕著に現われる。利用者はその適性をよく理解し誤った結論を導かないようにしなければならない。ここで各種近似方法の特徴の既略を述べる。

非経験的分子軌道法の性質と精度の予測は比較的容易である。電子の運動をより自由になるよう

な分子軌道の基底関数を与えれば、より正確な電子構造が得られる。具体的には 3-1 式の取り入れるべき ϕ の数を多くすることと、 ϕ として s や p だけでなく d や f 型関数も含めることで実現できる。STO-3G より 4-31G、それよりも 6-31G* が良い精度で計算できることは明らかである。

一方半経験的方法の特質は parametrization の方法に大きく依存する。CNDO/2 および INDO が歴史的に果たした役割は大きいとその有用性は徐々に失われつつある。特長として電子構造は比較的良く算出される。しかしエネルギーに関しては軌道エネルギー準位についても目安程度の価値しかない。したがってその応用は分子内の電子密度の比較、定性的な双極子能率値またエネルギーに関しては conformation の比較程度とすべきであろう。

MINDO/3 および MNDO 法は、それらの parametrization の主旨から明らかなように分子の生成熱を実験精度レベルで再現させることを目的としたものである。その結果、生成熱、イオン化エネルギー、また興味あることに分子の構造までが、半経験的方法としては驚く程良く実験に一致した結果が得られている。定量的とは言えないが半定量的正確さである。しかし MINDO/3 法での電子構造は CNDO/2 や INDO 法に劣る。MNDO 法ではこの点が改良されている。表 3 と 4 に 2, 3 の分子軌道法の計算精度の比較を示した。この表から分るように MNDO の精度は STO-3G を超えていると言える。MNDO の計算時間は CNDO/2 や INDO のそれと殆んど変わらない。したがって今後は生化学等の分野で見られる大きな分子へ適用されると思われる。半経験的分子軌道法を用い誤った結果を算出する恐れのある系はそれが異常な構造を持つ場合である。これは parametrization が標準的な分子を基に行われているため、特殊な構造に関しては無防備なのである。したがって非常に strain を有する化合物、イオン、ラジカル等を計算する場合は、細心の注意が必要である。これらの注意は Hartree-Fock 法による分子

表 3. MINDO/3 と STO-3G による結合角計算^{a, b)}

Molecule	Angle	MINDO/3	STO-3G	Expt
Propane	CCC	119.6	112.4	112.4
<i>trans</i> -N-Butane	CCC	119.5	112.2	112.2
Isobutane	CCC	103.8	110.8	110.8
Propene	CC=C	128.9	125.1	124.3
Isobutane	CC=C	121.7	122.2	122.4
<i>trans</i> -2-Butene	CC=C	129.6	124.5	123.0
<i>cis</i> -2-Butene	CC=C	134.3	128.0	127.8
<i>trans</i> -1,3-Butadiene	CC=C	131.0	124.2	123.1
Prop-1-yne-3-ene	CC=C	125.9	124.0	123.1
<i>trans</i> -Vinylcyclopropane	CC=C	127.2	123.8	123.8
Dimethylamine	CNC	129.4	110.5	112.2
Trimethylamine	CNC	119.8	110.7	108.7
Ozone	OOO	126.1	116.2	116.8
Dimethyl ether	COC	123.4	108.7	111.7
Acetaldehyde	CC=C	130.1	124.8	124.4
Glyoxal	CC=O	124.8	122.4	121.2
Acetone	CC=O	122.0	122.3	122.0
Formic acid	OC=O	—	123.7	125.0
Formamide	NC=O	126.6	124.3	123.8
Methylene fluoride	FCF	104.8	108.7	108.3
Fluoroform	FCF	109.6	108.6	108.8
Difluoromethylene	FCF	—	102.7	104.9
Trifluoromethyl radical	FCF	—	111.9	(113.1)
Trifluoroamine	FNF	120.0	102.3	102.4
Oxygen difluoride	FOF	55.2	102.4	103.1
Carbonyl fluoride	FC=O	—	125.0	126.0

a W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5308 (1975) より引用

b MINDO/3 は結合角計算を最不得手とする

表 4. 各種分子軌道法による計算値と
実測値との平均誤差

方 法	生成熱, 反 応熱 (Kcal/mol)	イオン化エ ネルギー (eV)	双極子能率 (D)
CNDO/2	169 (11)	4.40 (14)	2.24 (10)
MNDO	10.8 (11)	1.01 (14)	0.83 (10)
STO-3G	30.2 (11)	1.14 (14)	0.80 (7)
4-31G	14.0 (8)	0.57 (7)	0.41 (5)

() 内の数値は比較した化合物の数を示す
このデータは M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Am.
Chem. Soc.*, **101**, 5558 (1979) から引用した。

軌道法を用いるときは, 常に必要なこともある。
例えば電子 1 が電子 2 に近づけば当然電子 2 は電
子 1 より遠ざかるように移動する。しかし Hart-
ree-Fock 法では電子間反撥が平均化されていて,
このような直接的相互作用が考慮されていない。
これは Hartree-Fock 法の原罪となっている。こ
の原罪を除く方法は種々考えられているがここ
では省略する。

本節の最後に, 生物の分野で現われる巨大分子
(量子化学の立場からみて) の計算について私見を
述べる。生化学の分野での分子軌道法計算は半経

験的方法で始めるべきと思う。幾つかの理由があるがその1つは MINDO/3 法を始めとする半経験的方法は有機化学の分野において化合物の物性、反応機構の解明に大きな貢献をした。生化学における反応は有機化学反応の延長上にあると考えられる。よって半経験的方法は生化学の分野でも当然有機化学で果たしたと同様の役割を演じるはずである。つぎに非経験的方法で得られた分子軌道から生化学的に意味ある結論を導き出すには半経験的分子軌道法のほうが見通しの良い結論が得られることが多い。非経験的方法のみを扱っていたのでは Woodward-Hoffmann 則の発見はもっと遅れていたと思われる。現在大きな分子を非経験的方法を用いて計算する場合、最も近似の粗い STO-3G が用いられる。客観的にみて STO-3G よりも MNDO のほうが優れた結果を与える。それにも拘らず MNDO の計算に要する時間は STO-3G の 1/20~1/30 である。

3.4. 分子軌道計算から物理量の求め方

系の全エネルギー (E) は構成する原子の座標 (q_i) の関数となる。すべての座標の微小変化 (dq_i)

に対しエネルギーの変化 (ΔE) が 0 となるときその系の構造が最適化されているという。ある系の性質を分子軌道法を用いて議論する場合は構造が最適化されていなくてはならず、さもないと一種の人工的データ (artefact) となる恐れがある。

q_i と E との関係は一般に図 8 のようになる。 q_{i0} がその変数が最適化された状態である。すべての q_{i0} を求めるにはすべての変数について差分をとるか又は解析的に $\partial E / \partial q_i$ (差分の場合 $\Delta E / \Delta q_i$) を一度に求める。 $\partial E / \partial q_i$ が正の値ならその絶対値の大きさに対応させ q_i を減少、また負であるなら増加させ、 q_{i0} に近づくのである。この方法は理論的には 1968 年までに提出されていたが³¹⁾、電子計算機からくる制約と、プログラムの技術上の発達を待って、比較的最近になって実用化されている³²⁾。

原理的には系に関するすべての情報を分子の波動関数 (Ψ) から得ることができる。分子軌道が求まれば、ただちにその分子の Ψ を得る。2.3. 節で述べたように或る物理量の期待値 (m) は \mathbf{M} をそれに対応する量子力学演算子とすれば、

$$m = \langle \Psi | \mathbf{M} | \Psi \rangle \equiv \int \Psi^* \mathbf{M} \Psi d\tau \quad 3-38$$

で表わされ、分子軌道計算から得る物理量はすべてこの式から求めることができる。系のある性質を分子軌道法で説明するとき、問題はどのようにして対応する \mathbf{M} を定めるかという点である。筆者がイオンに関する研究に用いているものでいくつかの他の分野に応用できそうな基礎的物理量の計算方法を紹介する。

a. 非経験的分子軌道法によるエネルギー分割

ハミルトニアンは電子の運動エネルギー、核とのポテンシャルエネルギー、および電子間反撥エネルギーを表わす演算子から成る。各演算子に対する期待値を別々に求めれば、対応する物理量が得られることになる。波動関数 (Ψ) は分子軌道 (ϕ_i) で表現され、 ϕ_i は原子軌道 (ϕ_r) で展開される。したがって各演算子の期待値は原子軌道レベルまで落すことができ、こうすることによって

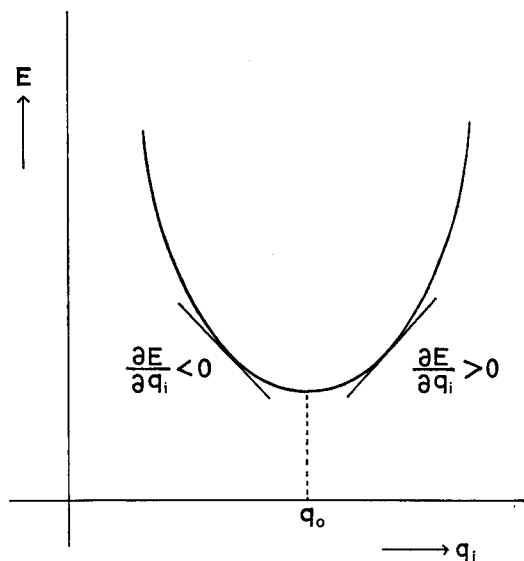


図 8. 座標変数 q_i の変化と全エネルギー E の関係

原子間の結合（相互作用）について各エネルギーの役割を調べることができる。

2-90式が示すようにハミルトニアンに対する期待値は1電子項と2電子項に分割できる。1電子項は運動エネルギーと核とのポテンシャルエネルギーに対応する演算子から成る。それらを分割し下式のように各々のエネルギー期待値を求める。

$$\langle \psi | \mathbf{H}_1 | \psi \rangle = \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \psi \right\rangle \quad 3-39$$

運動エネルギー (E^T)

$$\begin{aligned} E^T &= \left\langle \psi \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi \right\rangle \\ &= \sum_i^n \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i d\tau_1 \\ &= 2 \sum_i^n \sum_r \sum_s \int c_r^* \phi_r^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) c_s \phi_s d\tau_1 \\ &= \sum_r \sum_s P_{rs} T_{rs} \end{aligned} \quad 3-40$$

ここで $T_{rs} = \int \phi_r^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_s d\tau_1$ である。

ポテンシャルエネルギー (E^V)

$$\begin{aligned} E^V &= \left\langle \psi \left| -\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| \psi \right\rangle \\ &= 2 \sum_i^n \int \phi_i^* \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_i d\tau_1 \\ &= 2 \sum_i^n \sum_r \sum_s \int c_r^* \phi_r^* \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) c_s \phi_s d\tau \\ &= \sum_r \sum_s P_{rs} V_{rs} \end{aligned} \quad 3-41$$

なお $V_{rs} = \int \phi_r^* \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_s d\tau_1$ である。

電子間反撥 \mathbf{H}_2 に対する期待値は2-100式の第2項

$$\sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad 3-42$$

から得られる。これは2-119式から明らかなように $F_{rs} - H_{rs}$ に対する ϕ_i の期待値と一致する。

電子間反撥エネルギー (E^J)

$$\begin{aligned} E^J &= \int \phi_i^* (F_{rs} - H_{rs}) \phi_i d\tau_1 \\ &= \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{rs} (F_{rs} - H_{rs}) \end{aligned} \quad 3-42$$

このようにして各エネルギー項を原子軌道レベルで表現できるから、原子間の結合解析に適用する。系の核間反撥エネルギーも含めた全エネルギー (E) は原子に関する項 (E_A) と原子間に関する項 (E_{AB}) との和の形で表わすことができる。

$$E = \sum E_A + \sum_{A>B} E_{AB} \quad 3-43$$

E_{AB} を

$$E_{AB} = E_{AB}^T + \sum E_{AB}^V + \sum E_{AB}^J + \sum E_{AB}^C \quad 3-44$$

とし、ここで、

$$E_{AB}^T = 2 \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} P_{rs} T_{rs} \quad 3-45$$

etc.

である、なお係数2は3-43式でA、Bの重複をさける和となっていることに由来する。

エネルギー分割法は一見理論的には矛盾が無いように見える。しかしここにもHartree-Fock法の原因が顔を出す。電子間反撥エネルギーは平均化されているため、系全体としてのエネルギーは比較的正確に計算されるが、各々の原子間まで同じように、適用可能であるかという問題である。Hartree-Fock法に由来する明らかな誤りの例を示す。 H_2^+ には電子1個のみしかない。3-45式にしたがって、

$$E^J = 2E_H^J + E_{H,H}^J \quad 3-46$$

に分割したとき、 E^J は0となり当然の結果与える。しかし第1項は正の、第2項は負の(両者の絶対値は等しい)値を与える。2つの明らかな矛盾が生じている。つまり、1個しかない電子に電子間反撥エネルギーが生じることと、負の電子間反撥とはどういう意味なのか(物理的には意味付け不能)。電子の数が多くなる程平均値はより有効となる。したがって多電子系ではエネルギー分割法は有効であると予想される。Kollmar³³⁾はC-C結合等についてその有効性に肯定的結論を出している。しかし基礎的な検討が不十分で筆者は、RuedenbergのOrigin of Chemical Bondに関する量子学計算³⁴⁾と対比しつつ検討している。

b. 半経験的分子軌道法におけるエネルギー分割法

半経験的分子軌道法におけるエネルギー分割法の基本的考え方は非経験的方法のそれに変わりはない。しかしパラメータが含まれるため計算式はかえって複雑になっている。Fischer と Kollmar によって CNDO 法に³⁶⁾、INDO 近似 Dewar³⁶⁾ らによりまたそれらの非制限法への適用は筆者ら^{37~39)}によって行われている。紙面の都合上省略する。詳細は文献を参照されたい。

4. イオンの基底状態における電子構造とフラグメンテーションについて

前章までに全てを網羅した訳ではないが量子力学の基礎知識と応用の方法を解説した。Hartree-Fock 法を超えた、配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI) や多配置 SCF (Multi Configuration SCF: MCSCF) 法、さらに分子間相互作用の取扱いについて全然触れていない。この章では主に筆者の研究主題の一つである表記タイトルについて解説する。ここにあげたデータは 1970-1975 年のものが主で、用いている手法も多少古く修正すべき点もあるが、本質的なことには問題はないので過去に発表された論文より再録してある。

4.1. フラグメンテーション則の理論的背景

話を10年前に戻す。経験的に得られたフラグメンテーション則はほぼ確立されていた⁴⁰⁾。そこでは分子イオンの電子構造を仮定し、有機電子論に従って開裂する結合の位置を説明していた。しかし電子構造に関する理論的検討はなく、電子構造と開裂する結合との関係を理論的に調べる必要があった。当時開裂に関する理論として準平衡理論 (Quasi-Equilibrium Theory: QET) と⁴¹⁾、LCBO 型分子軌道法⁴²⁾とフラグメンテーションの Driving force に関する大胆な仮定に基づく理論 (提唱者の意志を尊重し MOT と呼ぶ) があった⁴³⁾。QET の考え方は、電子衝撃によって分子イオンに与えられたエネルギーはその系の全振動系に統

計的に分散され、ある特定の結合が臨界量に達すると分子イオンは開裂の遷移状態となる。この理論は Rice, Ramsperger, および Kassel ら^{44~46)}によって一分子反応の一般理論として提唱されたもの (RRK 理論) を Rosenstock がマスマススペクトルのフラグメンテーションに適用したものである (1952年)。現在でも QET は一般的概念として正当なものとして認められ、小さな系においてその有効性が確認されているが⁴⁶⁾、有機化学者が関心を持つような複雑な系への適用は極めて困難である。

MOT は分子軌道法を用い開裂位置およびイオン量等を予測する一般的方法を連想させるが、ここでは特に分子イオンの最高被占軌道 (HOMO) による正電荷密度と結合切断確率との比例関係より結合切断位置と量を予測する方法を指す。この方法は広田、山本らのグループで発展し、多くの例でその有効性が示されていた。しかし基本的な点で明らかな未解決の問題点を持っている。すなわち、結合エネルギーは系に含まれるすべての電子のその結合への関与の仕方によって決まるにもかかわらず、なぜ HOMO のみが関係に関与するかという点であり、結局 MOT は結合開裂の理論とはなり得なかった。

筆者はフラグメンテーション則に理論的基礎を与えるため、分子イオンの電子構造とフラグメンテーションとの関係を当時急速な発展を始めた全価電子系半経験的分子軌道法を用いて検討し、定性的ではあるが QET と、さらに MOT との関係を明らかにすることができた、ここで必ずしも歴史的順序にしたがっていないがそれらの大要をまとめてみた。始めにすでに一般的に認められている分子イオンの電子状態とフラグメンテーション則について説明しておく。

有機分子が電子衝撃後開裂反応に至るまでの電子状態の推移は一般につぎのように信じられている⁴⁷⁾。適当な運動エネルギー (~ 70 eV) を持つ電子を分子 M に当てると M は電子1個を放出し、cation radical となる。

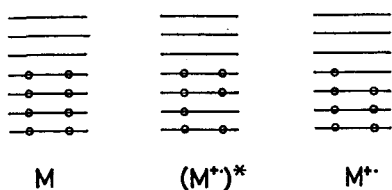
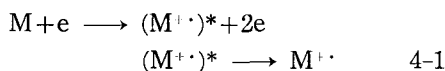
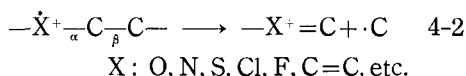


図 9. 分子イオンの電子状態



このとき M がどの部位から電子を失うかは不明で、多分衝突面積の問題であろう。このようなイオンを $(M^{\cdot+})^*$ と記す。 $(M^{\cdot+})^*$ はきわめて短い時間内に内部電子の再配列を起こし、分子のイオン化されやすい部位、例えば孤立電子対や π 電子から電子が失われた比較的安定なイオン $M^{\cdot+}$ となる。このとき電子再配列で生成したエネルギーは振動系へ分配される。これらのことを分子軌道論の立場から解釈すれば状態 $M^{\cdot+}$ は HOMO より電子を失った状態に対応する (図 9)。この考え方は広田、山本らの分子イオンの考え方と真向うから対立することになるが、筆者は当時としても、多くの振動自由度を持つ有機分子イオンに対しては、Born-Oppenheimer 近似の有効性からみて自然な考え方と思っていた。

フラグメンテーション則のうち最も重要な開裂様式は β 結合の単純開裂で一般に (2) 式で示される。



ここで X は孤立電子対または π 電子を持つ官能基であり、分子イオンの反応時点においてはそれらの官能基から 1 個失われた状態にあると考える。X に対し β 位の結合が homolytic に解離することによって生成した不対電子は、X 上の不対電子と結合し、オニウム型または共役イオンが生成する。この新たにできる π 結合の生成エネルギーは β 位結合解離エネルギーと相殺するため、 β 結合は比

較的に少ない活性化エネルギーで解離すると考える。この考え方は最初 Cummings と Bleakney⁽⁴⁸⁾ によって ethanol ion の開裂反応の説明に用いられた。その後 McLafferty によって一般化され⁽⁴⁹⁾、多くの化合物に適用され、その有効性が認められている。

4.2. 分子イオンの電子構造

フラグメンテーション則では不対電子の存在位置と開裂する結合位置との間に重要な関係がある。 β 結合開裂を起こす代表的な分子イオンすなわち、ethylamine および 1-butene について CNDO/2 および INDO 法を用いて電子構造を調べた。不対電子は α スピンを持つと仮定しても一般性は失われない。 α スピンを持つすべての電子による原子 A に対する電子密度を P_{AA}^{α} とし β スピン電子のそれを P_{AA}^{β} とすれば、それらの差 (P_{AA}^{spin} : スピン密度) すなわち

$$P_{AA}^{spin} = P_{AA}^{\alpha} - P_{AA}^{\beta} \quad 4-3$$

は原子 A 上の不対電子密度を表わすとみなせる。

全エネルギーを 3-43 式で表わしたとき、 E_{AB} は任意の原子 A と B との間の相互作用のエネルギー、すなわち A と B とが結合している場合は AB 間の非断熱的結合エネルギーを表わす。 AB 間が結合性であれば E_{AB} は負の値をとり、強い結合はその絶対値が大きいことで表現される。実際の結合開裂は断熱的に起るため、 E_{AB} 値は直接結合エネルギーと対応しないが大体の目安となるであろう。

a. Ethylamine

このイオンは典型的な β 結合開裂を起す。 E_{AB} の値で開裂する結合が予測可能と思われる。表 5 は分子およびイオンの状態での E_{AB} の値である。Conformation A, B および C はそれぞれ孤立電子対または不対電子が占有していると思われる軌道が C—C 結合に対しそれぞれトランス、直交、およびシスの関係にあることを示す。(図 10 において $\theta=0^\circ, 90^\circ$, および 180° にそれぞれ対応する。) 分子のイオン化によって β 結合は弱くなる

表 5. Ethylamine 分子およびイオンにおける E_{AB} 値

Bond	Conformation											
	(A)				(B)				(C)			
	CNDO/2		INDO		CNDO/2		INDO		CNDO/2		INDO	
	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion
Ethylamine												
C ₁ —C ₂	-1.0826	-1.0300	-1.0836	-1.0400	-1.0826	-1.0796	-1.0834	-1.0823	-1.0834	-1.0373	-1.0837	-1.0455
C ₁ —N ₃	-1.0448	-1.0179	-1.0557	-1.0132	-1.0496	-1.0223	-1.0624	-1.0078	-1.0446	-1.0239	-1.0560	-1.0152
C ₁ —H ₄	-0.7448	-0.7377	-0.7440	-0.7382	-0.7433	-0.7052	-0.7417	-0.7154	-0.7447	-0.7311	-0.7438	-0.7339
C ₁ —H ₅					-0.7443	-0.7184	-0.7427	-0.7239				

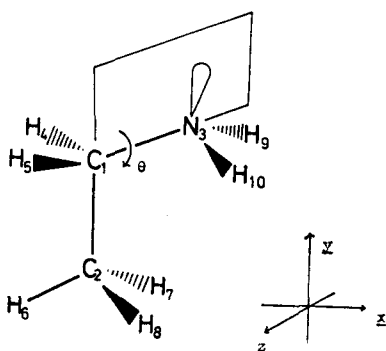


図10. Ethylamine の conformation

が α 結合よりは弱くならない。この結果はethanolについてもみられ、 E_{AB} の値では結合開裂位置を予測できないことを示す。表6にethylamine ionの官能基の結合軸のまわりの回転(θ)と不對電子の分布との関係を示す。官能基の回転と無関係に不對電子の大部分は、ヘテロ原子上に局在化している。これはethanol ionについてもみられる。そ

れに対し正電荷は系全体に広がっている。図11に官能基の回転と E_{AB} 値との関係を示す。C—C結合は $\theta=90^\circ$ のとき、つまり、不對電子の軌道がC—C結合に対し、直交しているとき最も強く、C—C結合に一致したとき、その結合は弱められる。同様な関係は β C—H結合についても言える。これらは、不對電子の軌道と β 結合とのoverlapが可能なとき、結合電子は電子欠除状態にあるヘテロ原子に流れるため結合は弱くなると解釈できる。

b. 1-Butene

表7と8にそれぞれ E_{AB} の値、スピン密度および電子密度を示す。Conformation D および E はそれぞれ全炭素原子が同一平面上にある場合、およびC₁—C₂結合のみが分子平面に対し垂直にある場合を示す(図12)。D, E どちらの場合においても正電荷はイオン全体に分布し、一方不對電子は π 結合の部位すなわちC₃とC₄に局在する。EにおいてC₁とC₂にも少量の不對電子と E_{AB}

表 6. Ethylamine ion におけるスピン密度と官能基の回転角との関係 (CNDO/2)

Atom	0°		30°		60°		90°		120°		150°		180°	
	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Spin D.
Ethylamine														
C ₁	3.9120	0.0306	3.9148	0.0222	3.9220	0.0022	3.9269	-0.0131	3.9225	-0.0058	3.9143	0.0085	3.9103	0.0161
C ₂	4.0207	0.0732	4.0257	0.0581	4.0372	0.0232	4.0434	-0.0006	4.0362	0.0112	4.0229	0.0402	4.0166	0.0544
N ₃	4.9073	0.7986	4.9090	0.7969	4.9096	0.7957	4.9069	0.7924	4.9047	0.7960	4.9080	0.7952	4.9105	0.7956

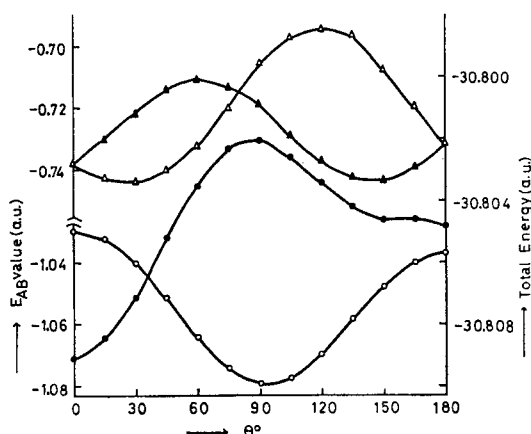


図11. 図10における θ と E および E_{AB} 値の関係
 —●—●—, —○—○—, —▲—▲—, およ
 —△—△—はそれぞれ E , $E_{C_1H_2}$, $E_{C_1H_4}$,
 および $E_{C_1H_5}$ を示す

値の上昇が認められる。これらは π 結合と C_1-C_2 結合との共役によるものと解釈される。

4.3. Ethylamine ion の開裂ポテンシャルエネルギーおよび開裂過程の電子構造

分子イオンの E_{AB} 値で開裂する結合の予測は不可能であるという結論を得た。これは結合解離が adiabatic に進行することを示す。ところでポ

テンシャルエネルギー曲線を求めることにより反応の活性化エネルギーを知ることができる。また分子イオンの開裂の場合、開裂過程の電子構造を検討することより、不対電子の結合開裂反応における役割を知ることができる。Ethylamine ion の開裂のポテンシャルエネルギーの計算は Lorquet ら⁴⁹⁾が単純化した拡張ヒュッケル法で行い、 β 結合が α 結合より開裂しやすいという結論を得ている。しかし彼らは開裂における不対電子の役割は明らかにせず、さらに用いられている分子軌道法は当時としても荒すぎた。筆者は、これを非制限 MINDO/2 法を用いて再検討を行った。3.2. 節で述べたように MINDO/2 法は Dewar ら²⁴⁾が INDO 法の parametrization を検討し、最良の生成熱を与えるようにしたもので、分子の種々のエネルギー評価に好評を博していた。筆者は、この parametrization を Pople, Nesbet⁵⁰⁾ の非制限 Hartree-Fock 方程式に適用し、非制限 MINDO/2 とした³⁸⁾。この方法を用いラジカルのイオン化エネルギーを計算し、CNDO/2 および INDO と比較し、はるかに高い精度で実験値との一致をみた³⁸⁾。

厳密にポテンシャルエネルギー曲線を求めるに

表 7. 1-Butene ion における E_{AB} 値

Bond	Conformation D				Conformation E			
	CNDO/2		INDO		CNDO/2		INDO	
	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion	Mol.	Ion
C_1-C_2	-1.0705	-1.0696	-1.0729	-1.0728	-1.0630	-0.9687	-1.0662	-0.9671
C_1-H_5	-0.7527	-0.7484	-0.7515	-0.7479	-0.7526	-0.7514	-0.7514	-0.7506
C_1-H_6					-0.7520	-0.7518	-0.7509	-0.7512
C_1-H_7	-0.7505	-0.7525	-0.7487	-0.7510	-0.7507	-0.7410	-0.7490	-0.7375
C_2-C_3	-1.0947	-1.1715	-1.0956	-1.1686	-1.0979	-1.1540	-1.0986	-1.1503
C_2-H_8	-0.7350	-0.6709	-0.7340	-0.6719	-0.7388	-0.7247	-0.7376	-0.7228
C_2-H_9					-0.7355	-0.7293	-0.7340	-0.7299
C_3-C_4	-1.6701	-1.4089	-1.6710	-1.3997	-1.6686	-1.4066	-1.6700	-1.4106
C_3-H_{10}	-0.7478	-0.7411	-0.7453	-0.7407	-0.7463	-0.7367	-0.7439	-0.7375
C_4-H_{11}	-0.7565	-0.7462	-0.7535	-0.7462	-0.7586	-0.7464	-0.7560	-0.7467
C_4-H_{12}	-0.7585	-0.7487	-0.7560	-0.7488	-0.7568	-0.7428	-0.7539	-0.7421

表 8. 1-Butene 分子とイオンにおける電子密度とスピン密度

Conformation D							Conformation E						
CNDO/2				INDO			CNDO/2			INDO			
Atom	Mol.	Ion		Mol.	Ion		Mol.	Ion		Mol.	Ion		
	Elc. D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Elc. D.	Spin D.	Elc. D.	Elc. D.	Spin D.	
C ₁	4.0095	4.0240	-0.0010	3.9473	3.9616	-0.0027	4.0038	3.9754	0.1022	3.9419	3.9054	0.1252	
C ₂	3.9803	4.0063	0.0186	3.9339	3.9721	-0.0004	3.9757	3.9732	0.0724	3.9297	3.9275	0.0705	
C ₃	3.9815	3.8314	0.2323	3.9726	3.7927	0.2477	3.9765	3.8173	0.2342	3.9677	3.7911	0.2318	
C ₄	4.0543	3.8466	0.4843	4.0138	3.7943	0.5422	4.0657	3.8562	0.5142	4.0260	3.8076	0.5486	
H ₅	0.9970	0.9488	0.0108	1.0181	0.9743	0.0094	0.9941	0.9549	0.0001	1.0164	0.9802	-0.0047	
H ₆							0.9953	0.9456	-0.0008	1.0171	0.9708	-0.0047	
H ₇	1.0054	0.9472	-0.0007	1.0274	0.9726	-0.0013	1.0021	0.9198	0.0249	1.0242	0.9426	0.0300	
H ₈	0.9972	0.8651	0.1231	1.0198	0.8850	0.1233	1.0008	0.9311	0.0228	1.0223	0.9518	0.0225	
H ₉							1.0068	0.9261	0.0105	1.0281	0.9497	0.0042	
H ₁₀	0.9979	0.9126	-0.0013	1.0134	0.9345	-0.0109	0.9954	0.9073	0.0038	1.0104	0.9298	-0.0042	
H ₁₁	0.9943	0.8987	0	1.0114	0.9243	-0.0199	0.9890	0.8996	0.0054	1.0049	0.9252	-0.0137	
H ₁₂	0.9884	0.9052	0	1.0044	0.9291	-0.0203	0.9947	0.8933	0.0101	1.0111	0.9182	-0.0056	

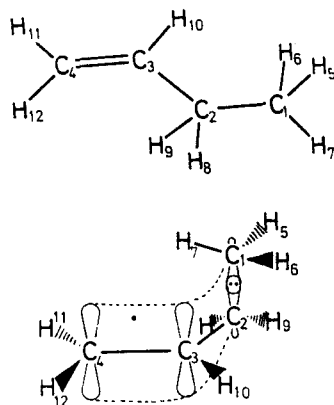


図12. 1-Butene の Conformation

は、与えられた reaction coordinate において geometry optimization を行い、さらに励起状態から ground state への寄与を取り入れなくてはならないが、当時としては計算時間の制限等より極めて困難であったため、つぎのような便法を用いた。すなわちまず ethylamine ion の N および C 原子は sp^3 混成状態にあるものとする。次に開裂後生成した fragment のカチオンまたは不對

電子を担う C または N 原子はそれぞれエネルギー的に有利な sp^2 であり、結合解離の過程において sp^3 から sp^2 へ変化するものと考えた。したがって sp^3 および sp^2 を保ったままですべてポテンシャルエネルギー曲線を同一図に描き、これらの曲線のうちいずれか低い方を迎える曲線は実際のポテンシャルエネルギー曲線に近いものと考えた。図13はこのようにして描いた ethylamine ion の α および β 結合距離に対するポテンシャルエネルギー曲線である。Ethylamine の conformation はすべて staggered で、対称は c_s とした。図14には β 結合解離に伴う α 結合と β 結合の E_{AB} 値さらに、 β 結合解離においてメチル基およびアミノメチル基の不對電子密度 (=spin density) を示した。これらの図は β 結合が α 結合より開裂しやすく、 β 結合の解離に伴い α 結合の二重結合性を増し、アミノメチレン基側にあった不對電子がメチル基側に漸次移行することを示す。このように不對電子は結合の解離過程で重要な役割をし、フラグメンテーション則の考え方の一つの理論的基礎を与えた。

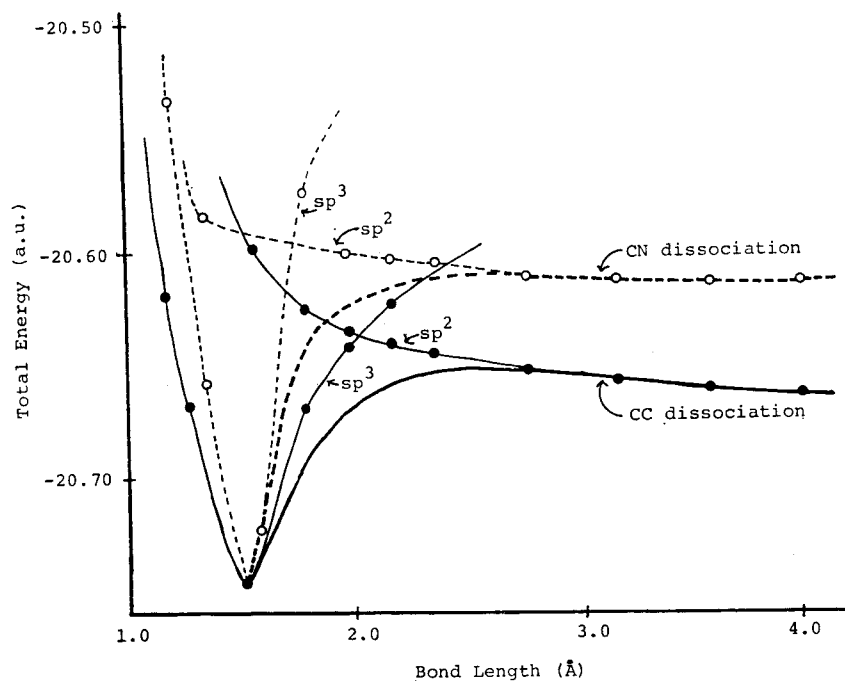


図13. Ethylamine ion の結合開裂におけるポテンシャルエネルギー曲線

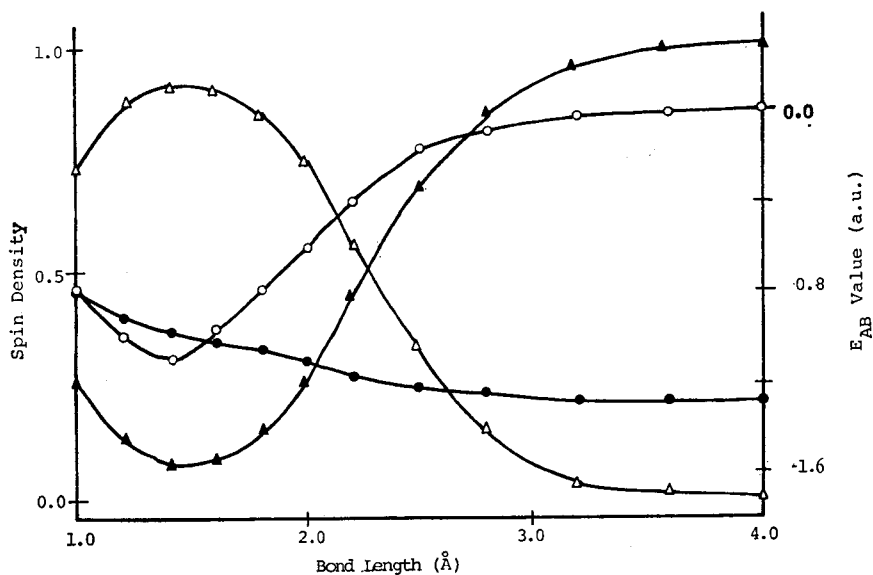


図14. Ethylamine ion の β 結合の開裂と E_{AB} 値と不対電子分布の変化 (CNDO/2).
 —○—○— と —●—●— は C—C および C—N 結合の E_{AB} 値.
 —△—△— と —▲—▲— は aminomethylene 基と methyl 基に対する不対電子の量を示す.

以上の計算から明らかなように、開裂前には不對電子はアミノ基側に局在し、開裂後はメチル基側に存在する。アミノメチレン基およびメチル基の最高被占軌道 (HOMO) をそれぞれ $\phi_{\text{CH}_2\text{NH}_2}$ および ϕ_{CH_3} とすれば、ethylamine の最高被占軌道 (Φ) およびその反結合性軌道 (Φ^*) は近似的に

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= a\phi_{\text{CH}_2\text{NH}_2} + b\phi_{\text{CH}_3} + \cdots \\ \Phi^* &= b'\phi_{\text{CH}_2\text{NH}_2} - a'\phi_{\text{CH}_3} + \cdots \end{aligned} \right\} \quad 4-4$$

と表わせる。ここで a, b, a' および b' は対応する fragment の HOMO の ϕ および Φ^* に寄与する重さの係数であるが、近似的に $a \simeq a'$ および $b \simeq b'$ が成立する。開裂前は不對電子が CH_2NH_2 側に局在しているため $a \gg b$ と言える。したがって不對電子が Φ^* に励起された場合は不對電子は主にメチル基側に局在することになる。開裂後の基底状態ではメチル基側に、また電子的に励起されている場合は CH_2NH_2 側に不對電子は存在する。したがって図 15 のような correlation diagram がかける。この相関図から明らかなように ethylamine ion の β 結合解離の遷移状態では励起状態のエネルギー低下をもたらす。この考察は

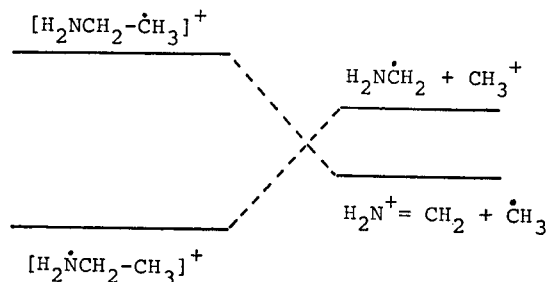


図15. Ethylamine ion の β 結合開裂の相関図

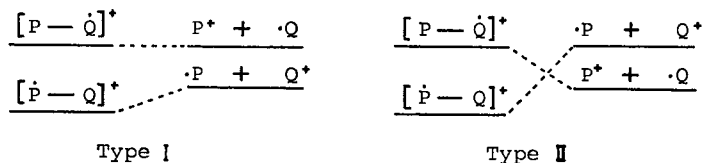
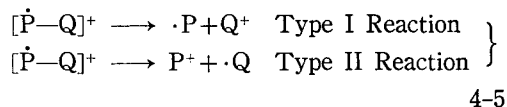


図16. 開裂反応の2つの型

一般化できる。P-Q の原子図から成る分子イオンが開裂を起す場合不對電子の主要な分布から考え2つの形式がある。



それぞれの correlation diagram は図 16 のようになる。Type II の反応は反応の過程で励起状態寄与が大きく低い活性化エネルギーを与えフラグメンテーション則での β 結合開裂はすべて Type II に属する。Type I の反応は反応の過程で大きな電子構造の変化は起らず、分子イオンでの E_{AB} 値で開裂位置を予測できると思われる。

4.4. 分子イオンの結合開裂位置と反応熱との関係

いま $\text{P}-\text{Q}-\text{R}$ から成る分子イオンが競合的に $\text{P}-\text{Q} + \text{R}$ と $\text{P} + \text{Q}-\text{R}$ に開裂する場合を考え、後者のほうが系のエネルギーがより低いと仮定する。フラグメンテーションのエネルギー的概念は図17によって示される。ここで状態Aは開裂前の分子イオンであり、BとCはP, Q, Rが全て解離した状態である。D, EはそれぞれRおよびPのみが解離した状態である。曲線 AB は $\text{P}-\text{Q}$ および $\text{Q}-\text{R}$ 間の結合が同時に伸びた状態Bに至るエネルギーを示し CE は Fragment P, Q, およびRから $\text{P} + \text{Q}-\text{R}$ が生成するときのエネルギー曲線である。 $\text{P}-\text{Q}-\text{R}$ からそれぞれ $\text{P} + \text{Q}-\text{R}$ および $\text{P}-\text{Q} + \text{R}$ の開裂を与えるには T_1 および T_2 の遷移状態を通る。この図から活性化エネルギー ($4E$) と反応熱 ($4H$) との間には比例の関係が推測される。

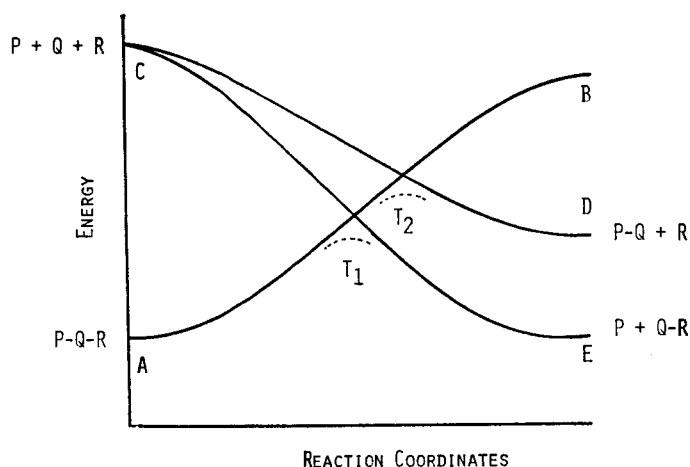
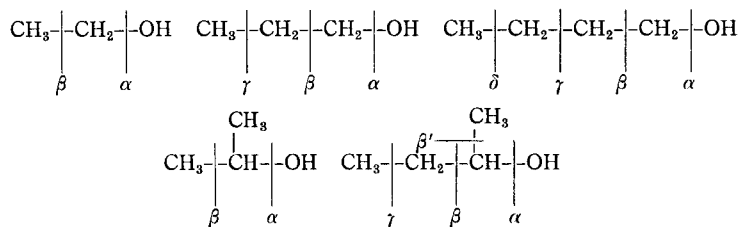


図17. 開裂反応の BEP 過程

表 9. 結合開裂のエンタルピー変化と結合切断の割合



Bond	Ethyl alcohol				iso-Propyl alcohol				<i>n</i> -Propyl alcohol			
	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.
α	0.2856	0.2986	0.0699	0	0.0234	0.0077	-0.0261	45	0.2885	0.3023	0.0666	5
β	0.3762	0.3778	0.0034	100	0.1237	0.0997	-0.1036	100	0.3443	0.3491	-0.0121	100
γ									0.4559	0.4802	0.0917	0

Bond	<i>sec</i> -Butyl alcohol				<i>n</i> -Butyl alcohol			
	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.
α	0.2411	0.2501	0.0235	0	0.2877	0.3019	0.0694	0
β	0.3012	0.3042	-0.0701	100	0.3461	0.3506	-0.0065	100
β'	0.3358	0.3359	-0.0563	30 ^{a)}				
γ	0.4463	0.4606	0.0356	30 ^{a)}	0.7893	0.4223	0.0365	5
δ					0.4331	0.4542	0.0560	0

a) The ions for these two paths of cleavage are indistinguishable.

$$\Delta E = X\Delta H + Y \quad 4-6$$

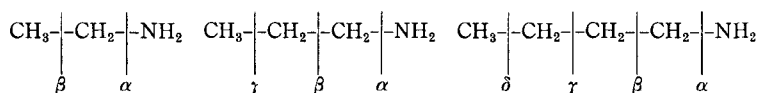
この型の反応は多くの化学反応について成立することが Bell⁵¹⁾, Evans, Polanyi ら⁵²⁾によって議論されているため, 4-6 の関係式を BEP の原理と呼ぶのが適当であろう. 質量分析器中での反応は一分子反応であり一般の化学反応よりよく 4-6 式が成立すると思われる. 単純な化合物について, ΔH と結合切断確立との関係を表 9-11 に示した. Mass spectra はイオン化電圧 20 eV で, 同一 sample について 5 回測定し, 平均化し intensity は base peak に対し 5% 単位で記録した. フラグメンテーションには 2 次開裂や転位反応を伴うため, ΔH とイオン量の定量的比較は困難であるが, 定性的にはよい一致が確認できる. したがって, マススペクトルの単純開裂反応の大部分は,

BEP 型の反応と結論される. すなわち開裂反応は開裂後の系のエネルギーがより安定な方向に進む. この結論はフラグメンテーション則において常に開裂後の系の安定性を考慮に入れながら開裂する結合位置を決める事実に対応している^{53, 54)}.

4.5. HOMO による正電荷密度とフラグメンテーションとの関係

HOMO による正電荷分布と結合切断確率の比例の関係は広田, 山本らによって多くの化合物について示されている. その解釈として分子イオンの super-excited state を仮定しているが, super-excited state と HOMO との関係は明確でない. 一方, すでに述べたように, 分子イオンをすべて ground state と仮定しても単純開裂はほぼ説明できる. 筆者は HOMO と結合切断確率との関係を

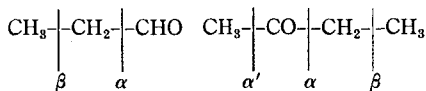
表10. 結合開裂のエンタルピー変化と結合切断の割合



Bond	Ethylamine				<i>n</i> -Propylamine				<i>n</i> -Butylamine			
	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.
α	0.3776	0.4061	-0.0072	5	0.3935	0.4207	0.0669	5	0.3944	0.4213	0.0674	5
β	0.3567	0.3544	-0.0488	100	0.3378	0.3365	0.0131	100	0.3413	0.3391	0.0164	100
γ					0.4739	0.5050	0.0739	5	0.4381	0.4716	0.0565	40
δ									0.4791	0.5103	0.0780	0

a) In terms of a.u.; following Stenvenson's rule the positive charge should be put on the fragment of the lower ionization energy.

表11. 結合開裂のエンタルピー変化と結合切断の割合



Bond	Propionaldehyde				Methyl ethyl ketone			
	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.	CNDO/2	INDO	MINDO/2	Obs.
α	0.5206	0.5094	0.0904	100	-1.0920	-1.1025	-0.6322	100
α'					-1.0682	-1.0807	-0.6248	60 ^{a)}
β	0.5155	0.5267	0.0939	5	-0.9417	-0.9376	-0.5352	60 ^{a)}

a) The ions for these two processes are indistinguishable.

つぎのように説明する。

広田、山本らの用いている HOMO による正電荷密度は HOMO による電子密度に等しい。LCBO 法での電子密度は LCAO 法での原子軌道間の bondorder に一致する。一方 ethylamine の HOMO は 4-4 式の ϕ で表わされる。さらに 4-4 式の $\phi_{\text{CH}_2\text{NH}_2}$ の ϕ に対する主な寄与は不對電子を担う炭素原子の混成軌道であり、 ϕ_{CH_3} のそれも炭素原子の混成軌道である。もう一つの考え方は、中性分子において骨格結合に対する電子分布は結合の位置にかかわらずほぼ一定である。しかし各準位の軌道の各結合分布は結合の位置にかかわらずほぼ一定である。しかし各準位の軌道の各結合分布する割合は異なる。いま P—Q—R という分子で、HOMO が Q—R により多く分布しているとすると、HOMO より電子1個取り去ることにより Q—R 間の電子分布は P—Q より少なくなりそれだけ結合が弱くなる。すなわち HOMO による電子密度の高い結合はそれだけイオンにおいて結合開裂しやすいということになる。

4.6. 簡単な有機イオンの構造

最後にイオンの構造に関する最近のデータを紹介する。図18に非制限 STO-3G による methane, ethane, propane, および ethylene の電子が1個欠除した状態での最も安定な構造を示す。これらの分子での構造は周知の通りで、それぞれ 10, 18, 26, および 16 個の電子を有する。しかしただ1個の電子が欠除しただけで、それらの系の構造が大きく変化することが確認される。Methane は分

子では T_d の対称が、イオンでは C_{2v} の対称となり、2個の CH 結合の性質は他の2個の CH 結合と異なって一組の H と H の間に結合性相互作用がある。Ethane イオンは methane イオンの1つの C—H 結合が CH_3 と置き変ったものと解釈される。しかし propane イオンとなると状況は異なる。今度は C—C 結合はもう一つの C—C 結合と異なり、一方は C—C 結合としては異常に長い結合距離 (1.865 Å) を有する。一方、二重結合を持ち平面構造の D_{2h} の対称を有する ethylene がイオン化されると二重結合がねじれた D_2 の対称に変わる。このようにただ1個の電子でも分子に与えている影響は深甚なものである。

おわりに

本紀要に総説を書く機会を与えられ、しばらく何を書くべきかを考えた。通常なら自分の研究成果を羅列するところであろうが、筆者の研究は薬学の分野ではその意義が理解されにくいことと今後薬学での量子力学の重要性を思い、このような総説とした。ここでこれが量子論のすべてではない事を強調したい。ごく一部ではあるがその基礎的な考え方と応用方法を紹介したつもりである。

生物学において化学が必須の知識となり、有機化学では量子論の知識が必要となっていることより、量子論は薬学の基礎理論であることは確かなことと思われる。科学的なものの考え方はどのような分野でも同じであるから、1人の人間が量子力学から生物学までの知識を整理し活用することは

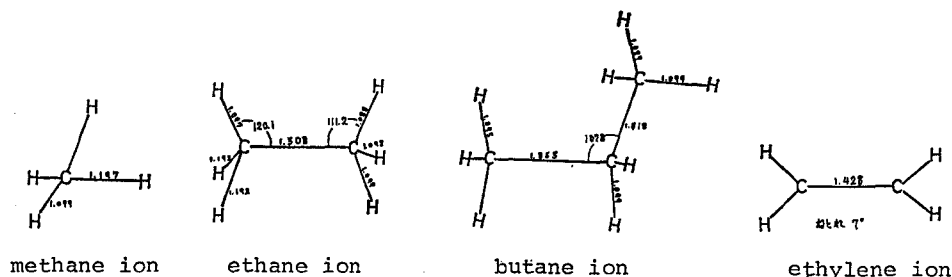


図18. 簡単な有機イオンの構造 (非制限 STO-3G)

困難なことではない、このような統一的知識は創造性につながり、また現象の解釈を誤まることを少なくする。

数式の多さに驚かれたと思うが数式は論理の単純明解な表現である。数式に対する抵抗は慣れが解決してくれるはずである。有機化学の初学者がベンゼン核の亀の甲に面喰うが、しばらくすると異和感が無くなるのと同じである。必要なとき、

数学のテキストを開く手間を嫌わなければ十分であると思う。今後基礎に強い薬学者が本学から輩出されることを期待してペンを置く。

星薬科大学および物理学教室緒方理彦教授には研究の場を与えて下さったことに深く謝意を表す。物理教室中島幸子および嶋原淳助手には研究遂行の労に感謝する。

文 献

- 1) J. Mattauch, *Phys. Rev.*, **50**, 617 (1936).
- 2) A. O. Nier, T. R. Roberts, and E. G. Franklin, *Phys. Rev.*, **75**, 346 (1949).
- 3) 立松ら編 “GC/MS の医学・生化学への応用,” 化学増刊 No. 88, 化学同人 (1980).
- 4) R. I. Reed, Ed., “Modern Aspects of Mass Spectrometry,” Plenum Press, Inc., New York, 1968.
- 5) Y. K. Lau and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7452 (1976).
- 6) 分子軌道法の歴史に関しては J. C. Slater, “Quantum Theory of Molecules and Crystals,” Vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963 を参照.
- 7) M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- 8) 具体的な解き方は H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, “Quantum Chemistry,” John Wiley, New York, 1944 に詳しく述べられている.
- 9) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
- 10) T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
- 11) F. Sasaki and K. Ohno, *J. Math. Phys.*, **4**, 1140 (1963).
- 12) a: R. G. Parr, “The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure,” W. A. Benjamin, Reading, Massachusetts, pp. 21–30 (1963).
b: J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- 13) V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
- 14) J. A. Pople and D. L. Beveridge, “Approximate Molecular Orbital Theory,” McGraw-Hill, New York, Chap. 2 (1970).
- 15) U. R. Saunders, in “Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics,” G. H. F. Diercksen et al., Eds., D. Reidel, Boston, USA, p. 347 (1974).
- 16) W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969); *ibid.*, **52**, 2769 (1970).
- 17) R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971); *ibid.*, **56**, 4233 (1972); *ibid.*, **62**, 2921 (1975).
- 18) P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta*, **28**, 213 (1973); J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2921 (1975).
- 19) J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S. 136 (1965).
- 20) R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20**, 239 (1952).
- 21) J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- 22) Ref. 12a, pp. 339–342.
- 23) MINDO/1; N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969).
- 24) MINDO/2; M. J. S. Dewar and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
- 25) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285; 1294; 1302; 1307 (1975).
- 26) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964); **87**, 3300 (1965).
- 27) M. J. S. Dewar, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 767 (1975).
- 28) M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- 29) J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
- 30) J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).

- 31) R. Fletcher and M. J. D. Powell, *Compt. J.*, **6**, 163 (1963); W. C. Davidon, *ibid.*, **10**, 406 (1968).
- 32) Eg. Program HONDO 5.
- 33) H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta*, **50**, 235 (1978).
- 34) K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326 (1962).
- 35) H. Fischer and H. Kollmar, *Theoret. Chim. Acta*, **16**, 163 (1970).
- 36) M. J. S. Dewar and H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7201 (1971).
- 37) H. Ichikawa and M. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 806 (1973).
- 38) MINDO/2 UHF; H. Ichikawa and M. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2591 (1974).
- 39) MINDO/3 UHF; Y. Nakajima, M. Ogata, and H. Ichikawa, *Mass Spectrosc.*, **28**, 243 (1980).
- 40) 例えば F.W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra," W. A. Benjamin, Inc., New York, 1966.
- 41) Eg. H. M. Rosenstock, *Adv. Mass Spectrom.*, **4**, 523 (1968).
- 42) LCBO (Linear Combination of Bond Orbital), σ 系の化合物を Hückel 分子軌道法的に扱おうとした古典的分子軌道法, 現在では使われていない.
- 43) Eg. K. Hirota, I. Fujita, M. Yamamoto, and Y. Niwa, *J. Phys. Chem.*, **74**, 410 (1970).
- 44) O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 617 (1928).
- 45) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1065 (1928).
- 46) M. L. Vestal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1356 (1965).
- 47) H. Nakata, A. Tatematsu, and H. Doi, *Mass Spectrosc.*, **13**, 99 (1965).
- 48) C. S. Cummings and W. B. Bleakney, *Phys. Rev.*, **58**, 787 (1940).
- 49) J. C. Leclerc and J. C. Lorquet, *J. Phys. Chem.*, **71**, 787 (1967).
- 50) J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Soc.*, 571 (1954).
- 51) R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc., Ser. A.*, **154**, 414 (1936).
- 52) M. G. Evans and M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1340 (1936).
- 53) H. Ichikawa and M. Ogata, *Mass Spectrosc.*, **21**, 91 (1973); *ibid.*, **23**, 157 (1975); *ibid.*, **23**, 299 (1975).
- 54) H. Ichikawa and M. Ogata, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **22**, 1560 (1974).